N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francine HEISEL

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES : PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU POLYSTYRÈNE ET PROCESSUS DE TRANSFERT D'ÉNERGIE

DEUXIÈME THÈSE

EFFETS DIRECTIONNELS DANS L'INTERACTION DES PARTICULES CHARGÉES AVEC DES SOLIDES MONOCRISTALLINS

Soutenues le 2 avril 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. COCHE Président
R. ARMBRUSTER Examinateur
G. WEILL »
G. LAUSTRIAT »

N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francine HEISEL

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES : PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU POLYSTYRÈNE ET PROCESSUS DE TRANSFERT D'ÉNERGIE

DEUXIÈME THÈSE

EFFETS DIRECTIONNELS DANS L'INTERACTION DES PARTICULES CHARGÉES AVEC DES SOLIDES MONOCRISTALLINS

Soutenues le 2 avril 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. COCHE Président
R. ARMBRUSTER Examinateur
G. WEILL »
G. LAUSTRIAT »

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, ; Mlle S. GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H. VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.RÖTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mlle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H.BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER.....	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mlle A.GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B.WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie

G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.[illegible]MAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKING	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymeres industriels

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0012

P.A.MEYER.....T.T.P. Mathématiques
G.WEILL.....P.S.C. Physique
J.M.BLOCH.....T. Chimie
A.CLAUSS.....P.S.C. Chimie
E.FOLLENIUS.....P.S.C. Zoologie
J.LUCAS.....P.S.C. Géologie
G.GLAESER.....T. Mathématiques
J.J.THIEBOLD.....P.S.C. Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R.DE GROOT.....Physique

R.MARCHESSAULT.....Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER.....Mathématiques
R.MORIARTY.....Chimie organique
J.AUSLANDER.....Physique corpusculaire

Maîtres de Conférence :

H.DANAN.....Physique
Mme WINTER Ch.....Physique
J.P.EBERHART.....Minéralogie
Mme D.CAGNIANT.....Chimie
X.FERNIQUE.....Mathématiques
J.STREITH.....Chimie
J.H.WEIL.....Chimie biologique
F.GAUTIER.....Physique propédeutique
G.SUTTER.....Physique électronique
D.FOATA.....Mathématiques
J.L.VERDIER.....Mathématiques
J.M.LEHN.....Chimie
Cl.ROBERT.....Physique
Mr.LACROUTE.....Biologie végétale
M.GOUNOT.....Botanique
J.PRADINES.....Mathématiques
A.GIRARDIE.....Biologie animale
F.BECKER.....Physique mathématique
J.DEHAND.....Chimie minérale
Cl.GODBILLON.....Mathématiques
M.KAROUBI.....Mathématiques
A.MIGNOT.....Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V.AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

A mes amis

Ce travail a été effectué au Département de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur COCHE, Directeur du Département de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour son enseignement et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur LAUSTRIAT, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches et l'aide dont il m'a fait bénéficier au cours de l'exécution de ce travail.

Je remercie Messieurs les Professeurs ARMBRUSTER et WEILL d'avoir bien voulu faire partie du Jury chargé de juger cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Messieurs KLEIN et VOLTZ dont la collaboration amicale et toujours fructueuse me fut fort précieuse.

Que toutes les personnes du laboratoire ayant contribué à la réalisation de ce travail soient remerciées ici, en particulier Messieurs GRESSET et LEMOINE qui ont effectué certaines mesures citées dans ce mémoire. Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle PETITJEAN et à Messieurs BERSUDER, FRITZ et SCHNEIDER pour leur aide technique, ainsi qu'à tout le personnel de l'atelier. Mademoiselle GOFFIC et plus particulièrement Madame CHELY ont bien voulu se charger de la présentation de cette thèse ; je les en remercie vivement.

I N T R O D U C T I O N

L'interaction des rayonnements nucléaires avec la matière donne naissance à de nombreux processus physico-chimiques, encore mal connus, aboutissant dans un certain nombre de cas à une émission de lumière (radioluminescence). Ce phénomène, lorsqu'il est suffisamment intense, est mis à profit, dans les compteurs à scintillations, pour la détection des particules chargées.

Parmi les substances radioluminescentes utilisées comme scintillateurs, les composés organiques présentent un intérêt particulier en physique nucléaire en raison de la rapidité de leur "réponse" à l'excitation par un rayonnement (la majeure partie de leur émission a lieu en moins de 10^{-8} s). Caractérisés par un nombre élevé d'atomes d'hydrogène, ils permettent, de plus, la détection des neutrons rapides par l'intermédiaire des protons de recul. Enfin, la courbe de déclin de leur luminescence présente deux composantes dites "rapide" et "lente", dont les proportions varient avec la nature des particules incidentes : celles-ci peuvent donc être identifiées en analysant la forme de l'impulsion électrique délivrée par le compteur.

D'une manière générale, le spectre d'émission des scintillateurs organiques est identique à celui de fluorescence, ce qui montre que la radioluminescence résulte elle aussi de la désactivation radiative des molécules excitées dans leur premier niveau singulet S_1. Le rendement de scintillation est nettement inférieur à celui de photoluminescence, puisqu'il ne dépasse pas quelques pour-cent [1] ; il dépend du pouvoir ionisant du rayonnement excitateur [1,2,3].

Ces propriétés sont la conséquence des processus intervenant dans le mécanisme de la radioluminescence. On sait, en effet, que le passage des particules conduit essentiellement à l'ionisation et à l'excitation des molécules dans des niveaux singulets élevés (S_n), lesquels donnent très rapidement naissance à des niveaux S_{n-1} , $S_{n-2} \cdots S_2$, S_1 (phénomène de conversion interne non radiative). On attribue à ces derniers (S_1) la partie initiale de la scintillation [4]. Par ailleurs, la recombinaison des ions engendre des états triplets de haute énergie (T_n), qui conduisent, par conversion interne, à des molécules excitées dans leur état triplet le plus bas T_1. Celles-ci peuvent entrer en interaction dans les régions où la densité d'activation est grande (notamment dans la "trace" de la particule), et créer ainsi des états S_1 qui apparais-

sent avec un certain retard par rapport aux précédents et sont responsables de la composante lente [4,5,6].

Si le scintillateur est un système binaire, où un composé fluorescent se trouve dispersé à faible concentration dans le milieu, le mécanisme comporte une étape additionnelle au cours de laquelle l'énergie d'excitation correspondant à l'état S_1 du substrat est transmise aux molécules du soluté, lequel émet alors sa propre luminescence(*). C'est à cette catégorie qu'appartiennent les scintillateurs plastiques.

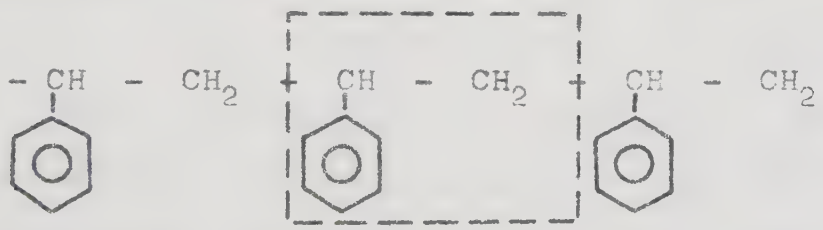
Découvertes en 1950 par SCHORR et TORNEY [7], ces solutions solides, dont le solvant est généralement du polystyrène ou du polyvinyltoluène, sont aujourd'hui d'un usage courant en raison de leur facilité d'emploi (ils peuvent être facilement usinés aux dimensions et formes désirées par l'utilisateur). Bien que d'utilisation fréquente, leur mécanisme est moins bien connu que celui des autres types de détecteurs organiques (monocristaux et liquides). La plupart des travaux qui leur ont été consacrés, ont été effectués, en effet, dans le but, essentiellement pratique, de mettre

---

(*) Si les solutions renferment un autre soluté (dit secondaire) dont le rôle est de décaler le spectre de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde pour qu'il coïncide mieux avec la courbe de réponse du photomultiplicateur, un second processus de transfert intervient, conduisant au passage de l'énergie d'une substance dissoute à l'autre.

au point des scintillateurs efficaces ; ils consistaient le plus souvent en une étude systématique de l'influence de la nature du solvant [8-10] ou du soluté fluorescent [8,11-19] sur le rendement de scintillation. Le nombre relativement restreint de recherches plus fondamentales s'explique d'ailleurs par l'absence d'informations précises sur la structure et les propriétés optiques du substrat plastique, dont la connaissance est indispensable pour interpréter les résultats expérimentaux, notamment en ce qui concerne le transfert d'énergie du solvant au soluté fluorescent.

Le polystyrène, seul solvant que nous considérerons dans ce travail, est un polymère linéaire de formule



obtenu à partir de styrène (C_6H_5-CH = CH_2) par ouverture de la double liaison. On sait que l'interaction entre les segments (C_6H_5-CH-CH_2-) est négligeable à l'état fondamental, car le spectre d'absorption du polystyrène est pratiquement identique à celui de l'éthylbenzène (C_6H_5-CH_2-CH_3) [20-22], composé qui peut

être considéré, du point de vue optique, comme le maillon élémentaire de la chaîne [23,24]. Par contre, la nature des états excités qui transmettent leur énergie au soluté fluorescent, n'est pas encore élucidée de manière certaine. BASILE [25] fut le premier à montrer que la fluorescence du polystyrène solide consistait en une large bande non structurée, décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'émission de l'éthylbenzène ; elle fut attribuée par la suite à la désactivation radiative de dimères excités ("excimères") [23]. Ces espèces transitoires, résultant de l'association de deux chromophores, l'un excité dans son premier niveau singulet, l'autre à l'état fondamental, sont également présents lorsque le polystyrène est dissous à faible concentration dans un solvant inerte [23,24]. Toutefcis, lorsque le polymère est en solution, le spectre de fluorescence comporte aussi une bande d'émission analogue à celle de l'éthylbenzène, indiquant l'existence de segments excités ne donnant pas naissance à des excimères et qui, au même titre que ces derniers, peuvent transmettre leur énergie au composé fluorescent.

Quant au mécanisme du transfert, il a lui-même fait l'objet de nombreuses controverses. On sait, d'une manière générale, qu'il peut avoir lieu soit par voie radiative - le composé

dissous absorbant les photons émis par le solvant - soit par passage direct de l'excitation d'une molécule à l'autre par un processus de résonance dû à une interaction à longue distance (une vingtaine d'angströms ou plus), de type dipolaire, dont la théorie a été développée par FÖRSTER [27-31] et GALANIN [32,33]. L'hypothèse d'un transfert uniquement radiatif, initialement proposée par KOSKI [34], a été abandonnée, plusieurs auteurs [11, 35,36] ayant montré que ce phénomène n'était appréciable qu'aux faibles concentrations en soluté et que sa contribution n'excédait pas 20 % pour des teneurs de l'ordre de 10^{-3} M. Le passage de l'énergie s'effectue donc essentiellement par un processus résonnant, dont l'efficacité dépend des caractéristiques spectrales de l'accepteur d'énergie [11,37,38], mais aussi de celles du donneur. Ce dernier pouvant être ici un segment excité ou un excimère, il est nécessaire de connaître les propriétés (niveau d'énergie, durée de vie...) de ces deux espèces pour évaluer les probabilités de transfert à partir de chacune d'elles. Seul HIRAYAMA [23] a jusqu'ici abordé ce problème, en examinant plus particulièrement le cas du transfert d'énergie sur un inhibiteur de fluorescence (dérivé halogéné du benzène ou du naphtalène). Cet auteur aboutit à la conclusion que le passage de l'énergie d'excitation a lieu à partir d'un segment, et qu'il est consé-

cutif à une migration de celle-ci dans le polystyrène, par transferts successifs entre segments voisins.

L'existence d'une telle migration au sein du solvant a été mise en évidence de manière certaine dans les solutions fluorescentes a base de benzène et de ses dérivés méthylés [4,39-42]. Dans le cas des scintillateurs plastiques, un phénomène analogue avait déjà été invoqué pour expliquer l'influence de la longueur de la chaîne du polymère sur le rendement de scintillation [43], ainsi que la variation de l'efficacité de transfert en fonction de la teneur en soluté [44]. Cependant, pour interpréter leurs résultats relatifs aux courbes de déclin de la scintillation, SWANK et coll.[45] ont été amenés à admettre que le déplacement de l'énergie dans le solvant devait être négligeable. De plus, selon VALA [24] et HIRAYAMA [23], les excimères du polystyrène ne se dissocient que très peu et constituent des pièges pour l'énergie d'excitation : leur présence doit donc réduire l'importance du processus de migration.

Il convient toutefois de remarquer que toutes ces études ont été effectuées sur des scintillateurs contenant des quantités non négligeables de monomère non polymérisé, dont l'influence a été signalée pour la première fois dans le cas du polystyrène

par BASILE [25]. Cet auteur a montré que la présence de styrène, dont le rendement de fluorescence est bon en milieu dilué, modifiait les propriétés optiques de la masse plastique [25,46] et que l'efficacité de transfert est différente suivant que le substrat renferme ou non du monomère résiduel [46].

En raison de ces nombreuses incertitudes, il nous a paru important, dans le cadre de l'étude effectuée au laboratoire sur les scintillateurs plastiques, d'examiner à nouveau le problème du transfert d'énergie dans ces solutions solides. Il fallait pour cela préciser d'abord les caractéristiques spectrales du solvant pur et tenter d'obtenir des informations sur le mode de formation et les propriétés des excimères.

La première partie de notre travail sera donc consacrée à l'étude du polystyrène. Nous déterminerons, dans un premier chapitre, les propriétés de fluorescence du maillon élémentaire de la chaîne (éthylbenzène). A partir de ces données, nous examinerons ensuite la cinétique de formation des excimères dans le polystyrène en solution, en analysant l'influence de la température et d'un inhibiteur de luminescence sur les spectres et les lois de déclin de la fluorescence. Les résultats obtenus nous permettront alors de préciser le mécanisme de la dimérisation et de donner une interprétation des propriétés spectrales du polystyrène solide.

L'étude des scintillateurs plastiques sera abordée dans la seconde partie de ce travail. Nous y envisagerons tout d'abord l'influence du mode de préparation sur l'intensité de scintillation, ce qui nous amènera à définir les conditions expérimentales à respecter pour obtenir des détecteurs de rendement lumineux satisfaisant et reproductible. Nous considèrerons ensuite le mécanisme du transfert d'énergie du polystyrène au soluté fluorescent, les résultats expérimentaux étant analysés à l'aide des données précédemment obtenues. Un dernier chapitre, enfin, sera consacré à l'étude de quelques caractéristiques des scintillateurs plastiques susceptibles d'intéresser les utilisateurs de ces détecteurs ; nous y examinerons notamment la détérioration du rendement lumineux sous l'effet de fortes doses de rayonnements (phénomène pouvant être mis à profit en dosimétrie) et, après avoir évalué le temps de réponse de différents scintillateurs plastiques, nous indiquerons la possibilité d'employer de tels détecteurs pour la discrimination des particules.

I° PARTIE

PROPRIETES OPTIQUES DE L'ETHYLBENZENE ET DU POLYSTYRENE

C H A P I T R E I

FLUORESCENCE DE L'ETHYLBENZENE

Avant d'aborder l'étude de la luminescence du polystyrène, nous avons examiné les propriétés de l'éthylbenzène qui est considéré par certains auteurs [23,24] comme le maillon élémentaire de la chaîne du polymère. Dans la première partie de ce chapitre, nous montrerons qu'il existe effectivement des analogies de structure et de certaines caractéristiques spectrales entre ces deux composés. Nous décrirons ensuite les conditions expérimentales dans lesquelles cette étude a été effectuée. Nous exposerons enfin les résultats obtenus avec des solutions diluées d'éthylbenzène, dans lesquelles l'émission est due aux molécules isolées, et avec des solutions concentrées, où se forment des excimères fluorescents.

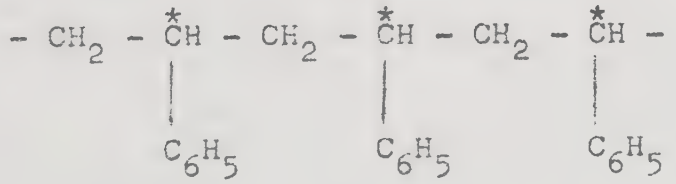
I. STRUCTURE DU POLYSTYRENE - ANALOGIES AVEC L'ETHYLBENZENE

La réaction de polymérisation du styrène, de nature radicalaire, peut s'écrire de la façon schématique suivante :

$$n \left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH=CH_2 \end{matrix} \right) \longrightarrow \left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ -CH-CH_2- \end{matrix} \right)_n$$

n étant le degré de polymérisation, dont on ne peut, en pratique, obtenir qu'une valeur moyenne, du fait de l'importante dispersion des masses moléculaires des chaînes de polystyrène formées. On définit le degré moyen de polymérisation en poids comme étant le rapport des moments d'ordre deux et un de la courbe de distribution des longueurs de chaîne ; il suffit alors de multiplier ce nombre par la masse du segment (maillon élémentaire) pour avoir le poids moléculaire du polymère(*).

L'addition des molécules de monomère durant la polymérisation se fait de telle sorte que les unités successives sont orientées dans la même direction, ce qui conduit à une structure 1 - 3 dite à "enchaînements tête-à-queue". La chaîne du polystyrène peut donc se représenter sous la forme :



Cette description ne suffit cependant pas à caractériser entièrement le polymère. On voit, en effet, que chaque segment renferme un carbone pseudoasymétrique C^* et qu'il faut par conséquent introduire la notion de stéréorégularité ou d'eutaxie. Le polystyrène

---

(*) C'est cette grandeur que l'on atteint par des mesures de diffusion de la lumière, méthode qui a été employée pour évaluer la masse du polystyrène utilisé dans notre travail.

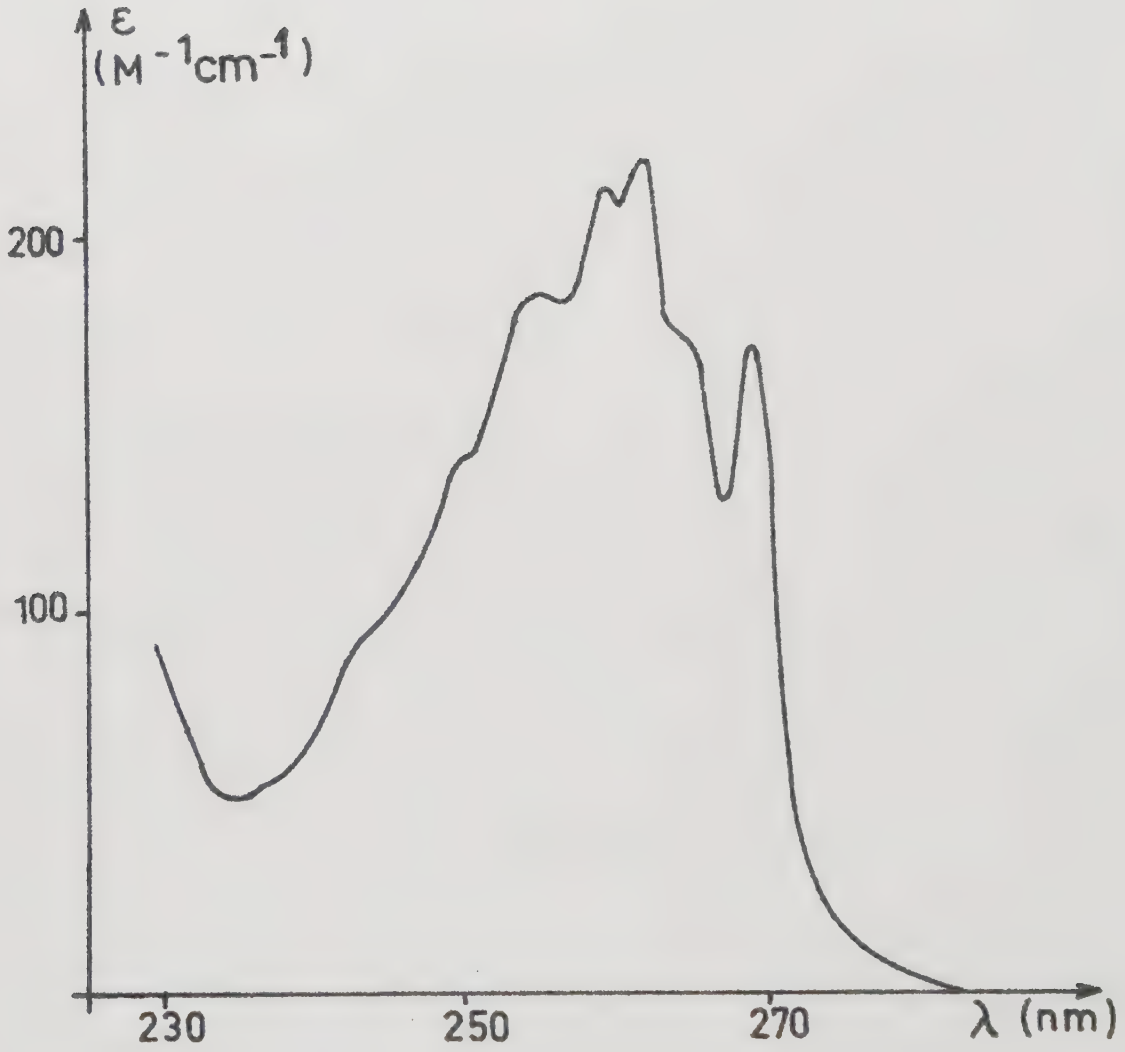


FIGURE 1 Spectre d'absorption de l'éthylbenzène dans le p.dioxanne

sera dit isotactique si tous les atomes C* sont identiques (si l'on étend la chaîne de façon à ce que tous les carbones du squelette soient dans un même plan, les groupements phényles seront alors tous situés du même côté de ce plan), syndiotactique si l'on a une alternance régulière de C* droit et gauche, et atactique lorsque la répartition se fait au hasard. C'est ce dernier que l'on obtient par la plupart des méthodes de préparation, en particulier par la polymérisation thermique, utilisée dans ce travail.

Le polystyrène étant constitué d'une succession de motifs C_6H_5-CH-CH_2 , on prévoit que l'absorption des rayonnements ultraviolets, résultant d'une transition $\pi - \pi^*$, doit être analogue à celle des molécules d'éthylbenzène. Ceci a été vérifié, en 1934 déjà, par SMAKULA [20] qui a montré que la première bande d'absorption du polystyrène est identique à celle de l'éthylbenzène (représentée sur la figure 1), et que le coefficient d'extinction molaire est proportionnel au poids moléculaire. Les niveaux d'énergie supérieure, correspondant à une excitation dans l'ultra-violet plus lointain, sont également semblables dans ces deux composés [21].

Cette analogie de comportement est sans doute due au fait qu'en raison de la présence de quatre liaisons C-C saturées entre

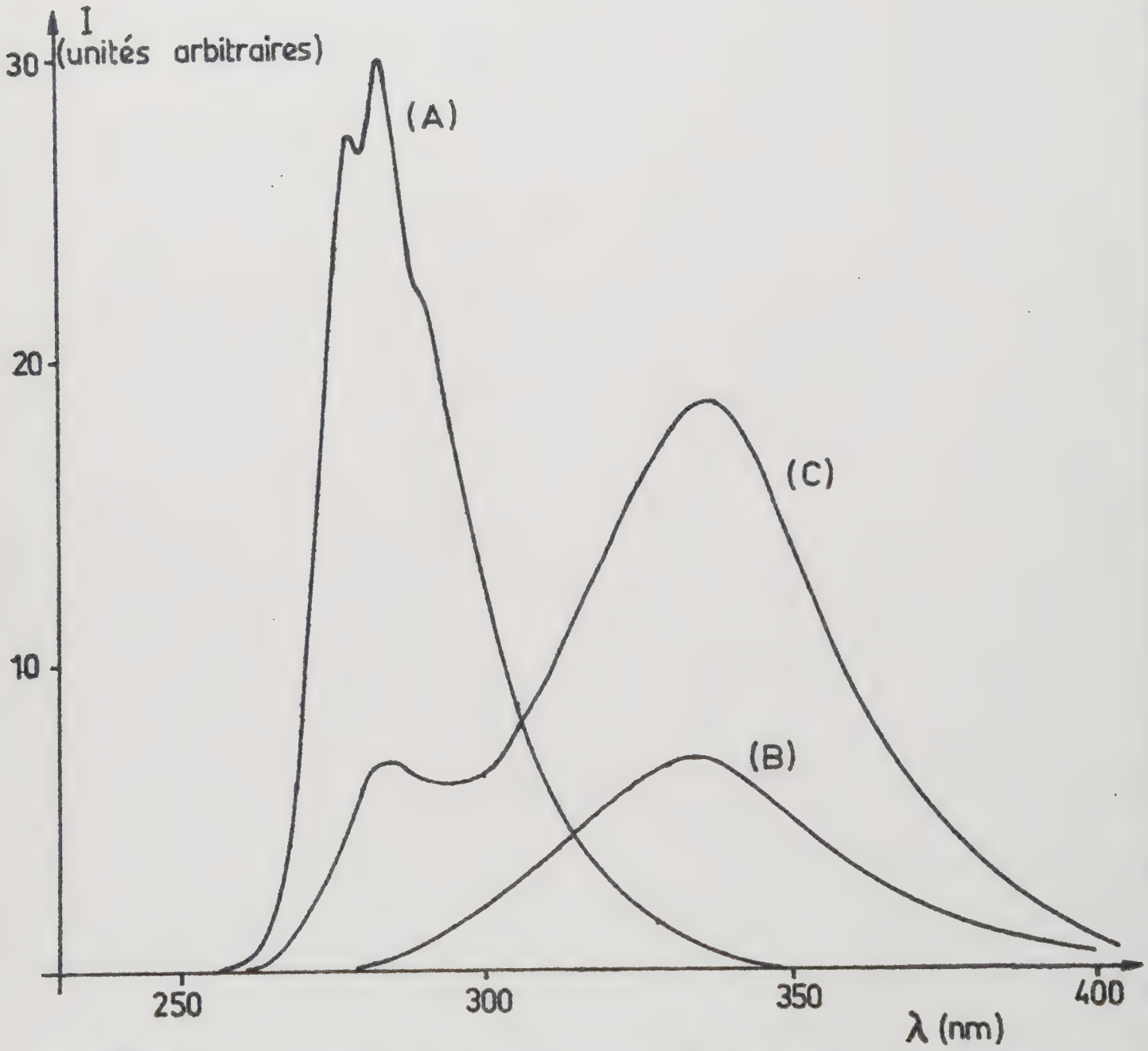


FIGURE 2 Spectres de fluorescence de l'éthylbenzène dilué (courbe A), du polystyrène solide (courbe B) et en solution dans le dichloréthane (courbe C)

les noyaux phényles du polystyrène, ceux-ci sont suffisamment distants l'un de l'autre pour ne pas entrer en interaction à l'état fondamental. En effet, le diphényl-1,3 propane (C_6H_5-$(CH_2)_3$-C_6H_5), qui présente cette structure, possède lui aussi un spectre d'absorption identique à celui de l'éthylbenzène [21], ce qui n'est pas le cas pour le bibenzyle (C_6H_5-$(CH_2)_2$-C_6H_5) et le diphénylméthane [47] (C_6H_5-CH_2-C_6H_5). Des études plus récentes [22] ont permis de mettre en évidence un affaiblissement de la structure vibrationnelle ainsi qu'une légère variation du coefficient d'extinction (hyper - ou hypochromicité, selon la nature du solvant) du polystyrène atactique par rapport à l'éthylbenzène. Néanmoins la différence est très faible (de l'ordre de quelques pour-cent) et on peut considérer [24] que les chromophores agissent indépendamment les uns des autres au cours de l'absorption.

On s'attend donc à ce que le spectre de fluorescence du polystyrène soit identique à celui de l'éthylbenzène, c'est-à-dire présente une bande d'émission dont le maximum serait situé aux environs de 281 nm. Or différents auteurs [23-25] ont montré - et nous l'avons nous-mêmes confirmé - qu'il n'en était rien. Le spectre du polystyrène solide (figure 2) est en effet

caractérisé par une large bande symétrique et non structurée, ayant un maximum à 328 nm, tandis qu'en solution les polymères iso- et atactique présentent une émission dans laquelle on peut distinguer deux bandes :

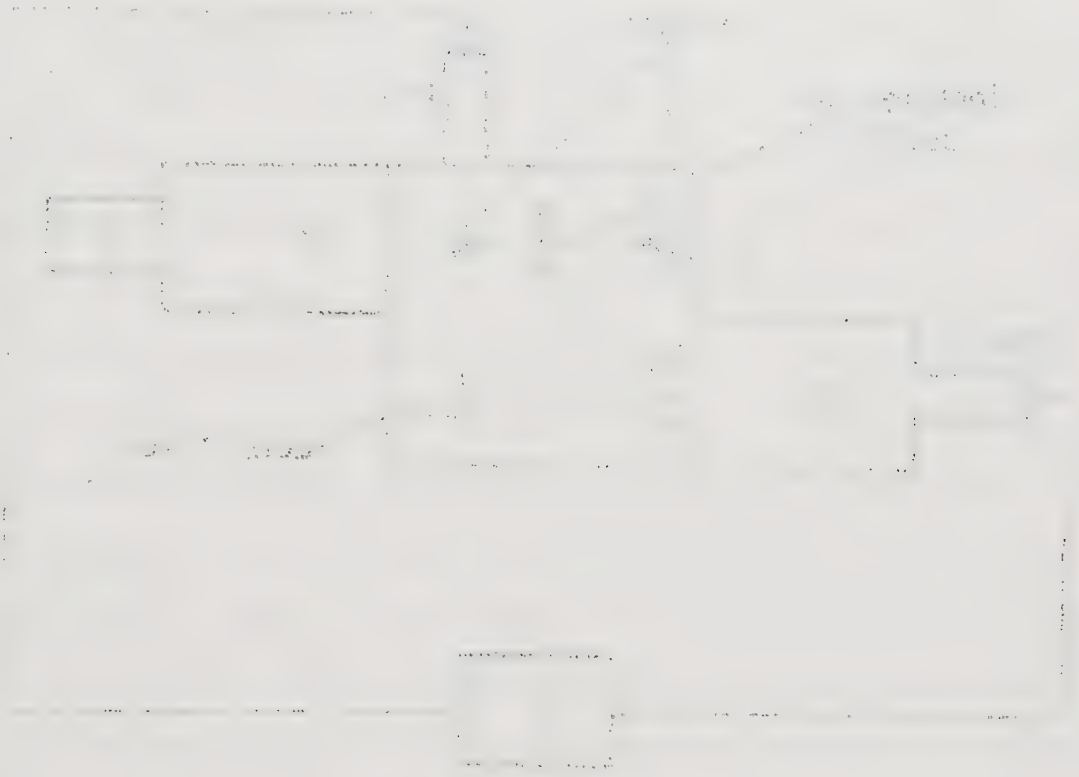
- la première (bande M), à structure vibrationnelle avec un maximum à 281 nm, étant effectivement identique à celle de l'éthylbenzène est attribuée à la luminescence des maillons élémentaires de la chaîne. Pour interpréter certaines caractéristiques de cette fluorescence (variations de l'intensité et de la durée moyenne d'émission en fonction de la température ou de la présence d'inhibiteur), il est nécessaire de connaître celles des molécules isolées d'éthylbenzène, qui ont été étudiées en solutions diluées.

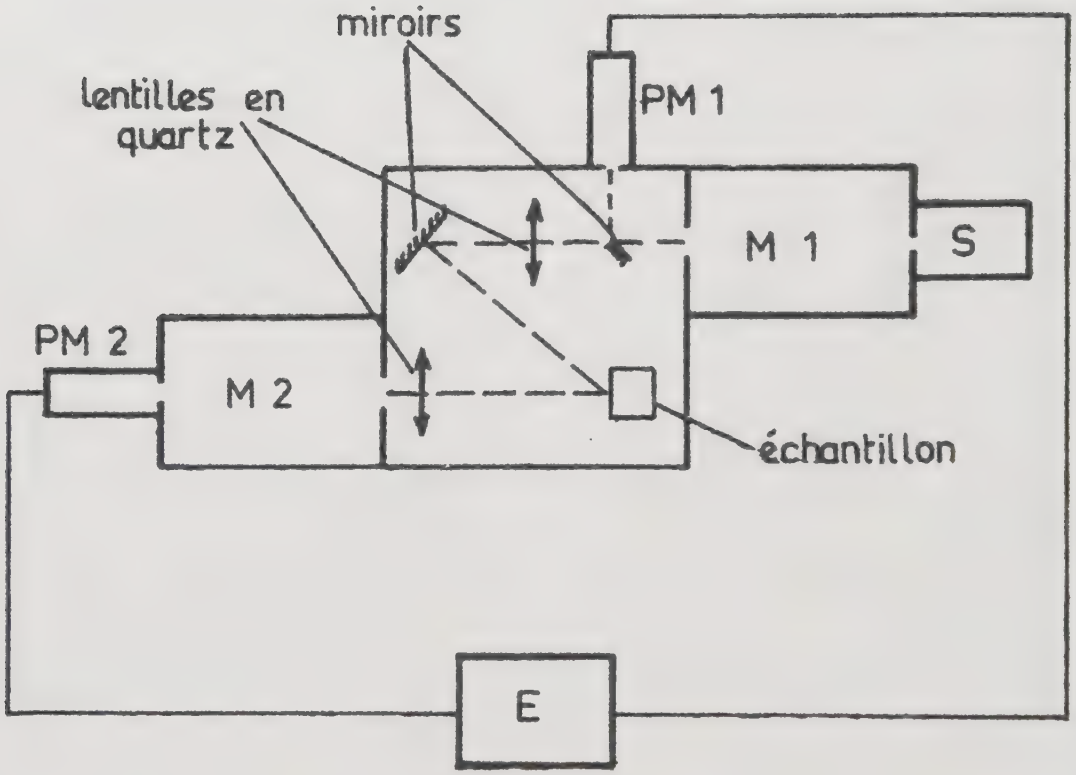
- la seconde (bande D), décalée vers le rouge et maximale aux environs de 333 nm, est imputée - ainsi d'ailleurs que l'émission du polystyrène solide - à la désactivation radiative d'excimères[23, 24]. De telles associations apparaissant dans les solutions concentrées, nous avons examiné s'il s'en formait également dans le cas de l'éthylbenzène et qu'elles en étaient alors les propriétés.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Détermination des spectres d'absorption et d'émission

- Les spectres d'absorption ont été relevés à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Beckman (DK 2A).



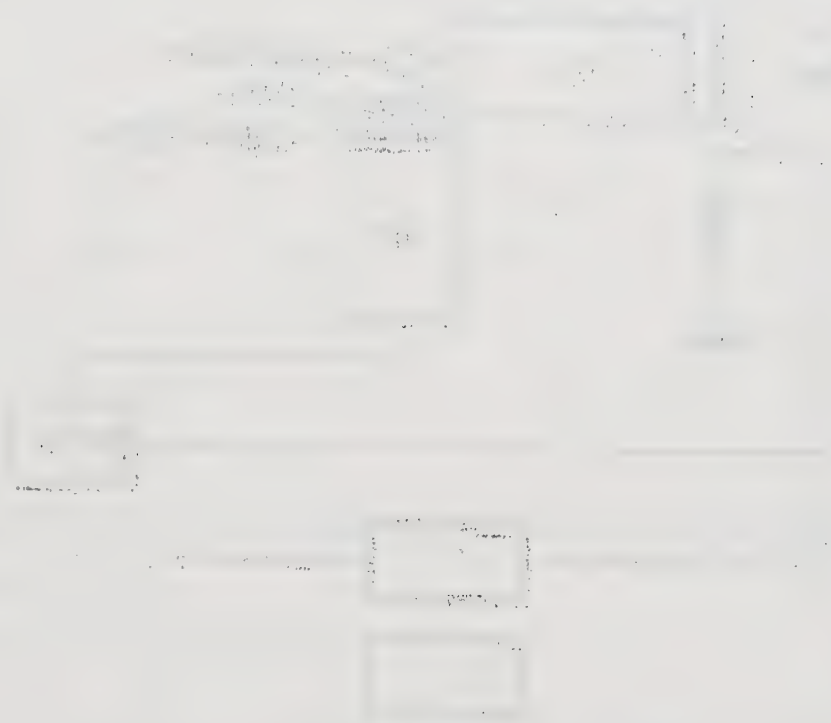


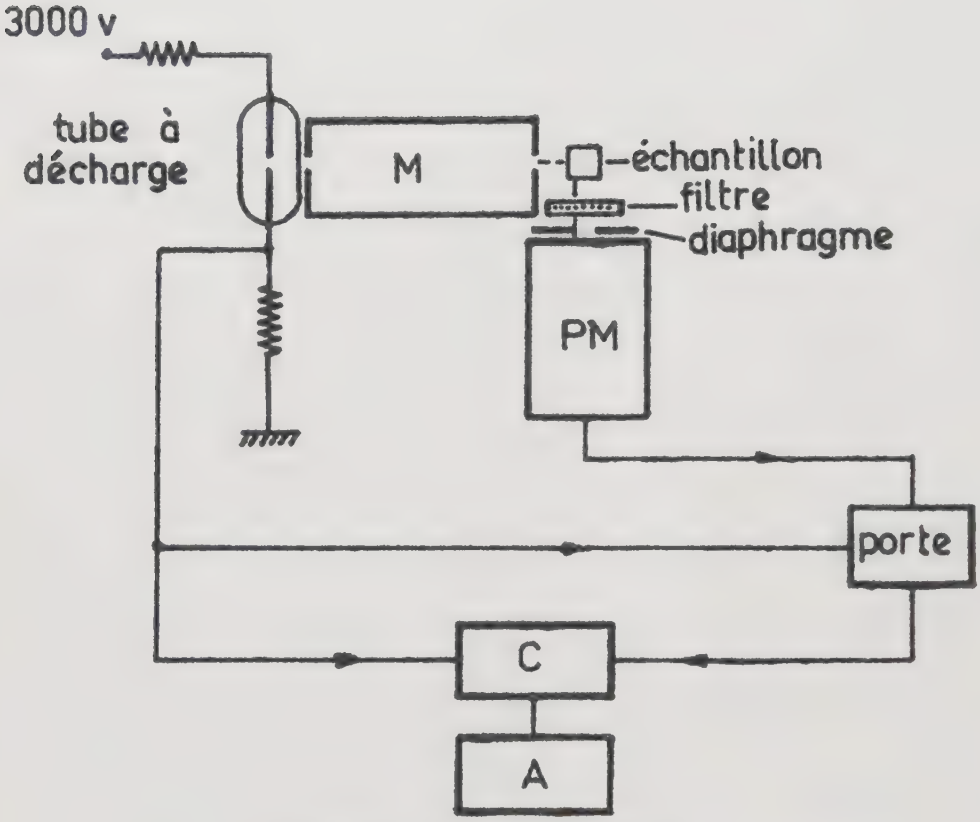
E : enregistreur
M1, M2 : monochromateurs d'excitation et d'analyse
PM1, PM2 : photomultiplicateurs de controle et d'analyse
S : source lumineuse

FIGURE 3 Spectrophotofluorimètre

- Les spectres de fluorescence ont été déterminés au moyen d'un spectrophotofluorimètre (figure 3) monté au laboratoire, dont l'intérêt est de permettre l'excitation et l'observation de l'émission par la même face de l'échantillon. La longueur d'onde excitatrice est sélectionnée dans le spectre d'une lampe à vapeur de mercure à l'aide d'un monochromateur à prisme. Pour l'analyse de la luminescence on dispose d'un deuxième monochromateur (à réseau) à la sortie duquel est placé un photomultiplicateur relié à un enregistreur. Celui-ci étant à double trace, on peut vérifier la stabilité de la lampe durant le tracé du spectre d'émission en prélevant une partie du faisceau excitateur à l'aide d'un miroir qui la renvoie sur la cathode d'un deuxième photomultiplicateur également relié à l'enregistreur. Remarquons que nous n'avons généralement pas tenu compte des variations de la sensibilité du spectrophotofluorimètre avec la longueur d'onde, les courbes de correction étant relavivement imprécises dans la région de 300 nm et en deçà.

Un des buts de notre travail étant l'étude des modifications spectrales sous l'influence de la température, il était nécessaire d'utiliser un dispositif permettant de faire varier cette grandeur et d'en contrôler la valeur à chaque instant. Pour





A : analyseur multicanaux
C : convertisseur temps - amplitude
M : monochromateur
PM : photomultiplicateur

FIGURE 4 Dispositif de mesure des constantes de temps sous excitation par un tube à décharge

ce faire, les cuves sont maintenues dans un support métallique dans lequel on peut assurer une circulation d'eau chaude ou de méthanol refroidi. Afin d'éviter, dans ce dernier cas, la formation de givre sur la cuve, le compartiment de mesure est étanche à l'air et comporte un manchon refroidi à l'air liquide destiné à condenser l'humidité sur ses parois. La température de la solution est repérée à l'aide d'un thermocouple placé contre une des faces de la cuve.

2) Détermination des constantes de temps de décroissance de la luminescence

a) Dispositif de mesure

La loi de décroissance de la luminescence dans le temps a été étudiée à l'aide d'un appareil, mis au point au laboratoire par PFEFFER [48,49], utilisant la technique du photoélectron unique (figure 4). L'excitation de la fluorescence est obtenue à l'aide d'un tube à décharge dans l'hydrogène [50], délivrant un signal électrique synchrone d'un éclair lumineux très bref (quelques nanosecondes) dont on isole la longueur d'onde désirée au moyen d'un monochromateur (à réseau). Les conditions d'émission, par la cathode du photomultiplicateur recevant la fluorescence, d'un seul photoélectron par impulsion lumineuse sont réalisées grâce à un diaphragme. Le dispositif électronique, décrit plus

en détail ailleurs [48,49], comporte essentiellement un circuit de coïncidences ainsi qu'un convertisseur temps-amplitude et permet d'obtenir, à l'aide d'un sélecteur multicanaux, la courbe de distribution N(t) des intervalles de temps séparant l'instant de l'excitation du moment de l'émission d'un photon. On reproduit ainsi la loi de variation, en fonction du temps, de l'intensité de l'émission de lumière.

L'enceinte de mesure est conçue de telle sorte que l'on puisse observer la luminescence de l'échantillon, soit par la face recevant la radiation excitatrice, soit dans une direction perpendiculaire. De plus, un dispositif analogue à celui décrit précédemment permet de faire varier la température et de la mesurer. Devant le photomultiplicateur est placée une cuve en quartz d'un cm d'épaisseur, remplie de tétrachlorure de carbone et destinée à absorber les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 260 nm, de façon à éliminer la lumière parasite provenant d'une diffusion ou d'une absorption incomplète du faisceau excitateur. De la courbe expérimentale obtenue pour la solution analysée, on soustrait celle correspondant au bruit de fond du dispositif. On détermine cette dernière en opérant avec une solution de même nature que celle étudiée, mais contenant également du tétrachlorure de carbone en quantité suffisante pour inhiber toute fluorescence.

b) Exploitation des résultats

Nous rappellerons le principe, décrit ailleurs [48,51], de la méthode d'exploitation des résultats expérimentaux.

La distribution N(t) ne représente en effet pas la variation I(t) de l'intensité de la fluorescence émise par la substance à étudier, mais le produit de composition (ou convolution) de I(t) par la fonction de réponse R(t) de l'appareillage. Celle-ci dépend du dispositif électronique ainsi que de la forme de l'impulsion lumineuse fournie par le tube à décharge ; elle peut être déterminée expérimentalement en envoyant directement sur le photomultiplicateur, au moyen d'une surface réfléchissante, la lumière émise par le générateur d'éclairs. La fonction de réponse R(t) du montage utilisé dans nos expériences présente une largeur à mi-hauteur, variable d'un tube à décharge à un autre, de l'ordre de 4 ns.

Si la décroissance de la fluorescence se fait suivant une loi exponentielle simple $I(t) = I_o \exp(-t/\tau)$, il suffit de calculer numériquement le produit de composition[(*)] N(t) en donnant à τ différentes valeurs et en ne retenant que celle pour laquelle les courbes expérimentale et calculée sont identiques.

(*) Les produits de composition ont été effectués à l'aide d'un calculateur CAB 500 ou IBM 1800.

Remarquons que si τ est relativement grand (supérieur à une dizaine de nanosecondes avec notre dispositif), sa valeur se déduit directement de la pente de la droite obtenue en traçant la courbe représentative de N(t) en coordonnées semi-logarithmiques.

Dans le cas où la loi d'émission est décrite par une somme d'exponentielles de constantes de temps τ_1 et τ_2 , on détermine la plus longue (τ_2) dans la partie terminale de la courbe et l'on évalue ensuite τ_1 par la méthode habituelle de décomposition.

3) Préparation des solutions d'éthylbenzène

Ce travail étant effectué dans le but d'interpréter les résultats obtenus avec les solutions de polystyrène, les solvants devaient être les mêmes ici que lors de l'étude ultérieure du polymère. Nous avons donc utilisé le 1-2 dichloréthane, le dichlorométhane et le p-dioxanne, connus pour être de bons solvants du polystyrène. Seul le p-dioxanne a nécessité une purification, soit par passage sur colonne d'alumine, soit par chauffage sous reflux sur sodium, afin d'éliminer les peroxydes, toujours présents dans ce composé, qui jouent le rôle d'inhibiteurs de fluorescence [52].

L'éthylbenzène a été purifié par lavage à l'acide sulfurique concentré suivi d'un passage sur colonne d'alumine, afin d'extraire les traces de styrène qu'il renfermait.

Comme inhibiteur de fluorescence, nous avons employé le tétrachlorure de carbone (CCl_4), dont le pouvoir d'extinction est très élevé et qui est transparent dans le domaine d'émission et d'absorption des molécules aromatiques.

L'oxygène de l'air ayant des propriétés extinctrices de luminescence [53-55] et sa solubilité dans les solvants variant avec la température, il était nécessaire d'en débarrasser les solutions. C'est pourquoi celles-ci étaient dégazées par la méthode de congélations sous vide et réchauffements répétés, les cuves étant ensuite scellées sous une atmosphère d'environ 10^{-3} mm de mercure.

Toute notre étude a été effectuée sur la luminescence de l'éthylbenzène excité dans son premier niveau S_1. La radiation excitatrice (253 nm) est sélectionnée dans le spectre d'émission, soit de la lampe à vapeur de mercure utilisée pour le tracé des spectres de fluorescence, soit du tube à décharge dans l'hydrogène.

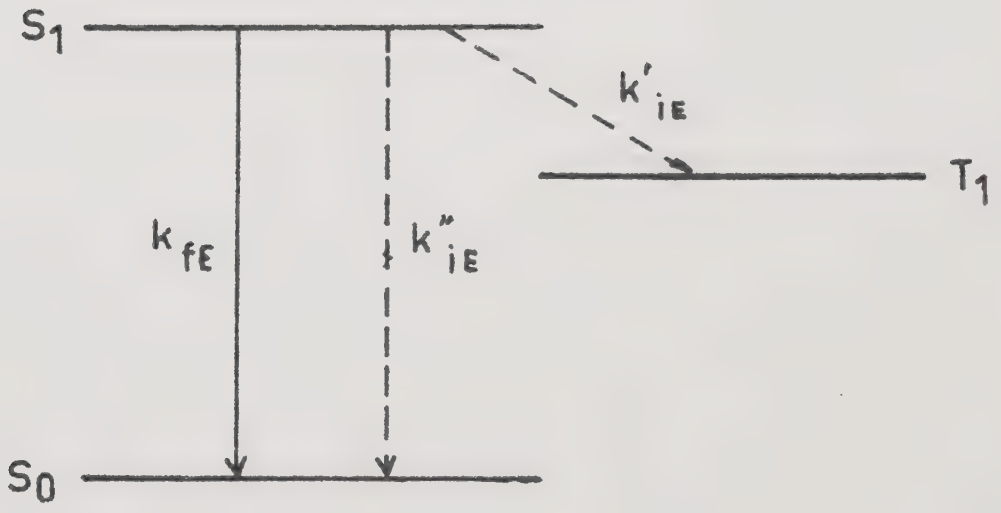


FIGURE 5 Schéma de désexcitation du premier niveau singulet excité S_1

T_1 : premier niveau triplet

S_0 : niveau fondamental

—— transition radiative

---- transitions non radiatives

III. ETUDE DES SOLUTIONS DILUEES

Dans cette partie de notre travail consacrée à l'étude des propriétés de luminescence des molécules isolées d'éthylbenzène, nous avons déterminé les constantes cinétiques des divers processus conduisant à la désactivation (spontanée ou induite par un inhibiteur) du premier niveau d'énergie singulet. Pour cela, nous avons été amenés à examiner, sur des solutions suffisamment diluées (concentration égale à 4.10^{-2} M) pour que les interactions entre molécules d'éthylbenzène puissent être négligées, les effets de la température et du tétrachlorure de carbone sur l'intensité et la durée moyenne de l'émission de fluorescence.

1) Détermination des constantes de vitesse de désactivation spontanée. Influence de la température

On sait que la désexcitation du premier niveau singulet excité S_1 a lieu (figure 5), soit avec émission de photons, soit de façon non radiative. Ces deux processus sont caractérisés respectivement par les constantes de vitesse k_{fE} et k_{iE}, cette dernière étant la somme de deux termes k'_{iE} et k''_{iE} attribués le premier à une transition singulet-triplet, et le second à la conversion interne $S_1 \rightarrow S_o$ (56).

Si l'on connaît le rendement de fluorescence η_E et la durée de vie τ_E d'une molécule excitée, dans un certain solvant et pour une température définie, on peut déterminer les constantes de vitesse de désactivation radiative k_{fE} et non radiative k_{iE} à l'aide de l'expression :

$$\eta_E = \frac{k_{fE}}{k_{fE} + k_{iE}} = k_{fE} \cdot \tau_E \qquad (1)$$

Pour l'éthylbenzène, la valeur de η_E ($\eta_E = 0,18$) est connue dans le cyclohexane à température ambiante et en absence d'oxygène [23,57]. Ayant trouvé que, dans ces mêmes conditions, la durée de vie τ_E était de 33 ns, on en déduit que dans ce solvant : $k_{fE} = 0,55.10^7\ s^{-1}$. Comme, par ailleurs, l'indice de réfraction du cyclohexane (n = 1,43 à 589 nm) est très voisin de ceux du dichlorométhane (n = 1,42), du dichloréthane (n = 1,44) et du p-dioxanne (n = 1,42), nous avons admis que dans ces derniers k_{fE} est encore égal à $0,55.10^7\ s^{-1}$ (*). Pour évaluer la constante cinétique globale de désactivation non radiative k_{iE}

(*) On sait qu'en première approximation, seul l'indice de réfraction du solvant influe notablement sur la constante d'émission du soluté [58,59], puisque celle-ci est proportionnelle à la force d'oscillateur et que seule intervient la correction due au champ externe.

T A B L E A U I

Valeur de différents paramètres relatifs à l'éthylbenzène en solution

Solvant	CH_2Cl_2	$C_2H_4Cl_2$	p-Dioxanne
Indice de réfraction à λ = 589,3 nm	1,42	1,44	1,42
Durée de vie τ_E (ns) (à 23°C)	11	13	22,5
Rendement quantique η_E (à 23°C)	0,06	0,071	0,123
k_{fE} (10^7 s^{-1})	0,55	0,55	0,55
k_{iE} (10^7 s^{-1}) (à 23°C)	8,55	7,15	3,9
k'_{iE} (10^7 s^{-1})	6,45	4,15	
k°_{iE} (10^{12} s^{-1})	~1,25	~1,2	
W_{iE} (eV)	0,28	0,27	
k_{qE} (10^9 M^{-1} s^{-1})	13,5	8,7	7,45

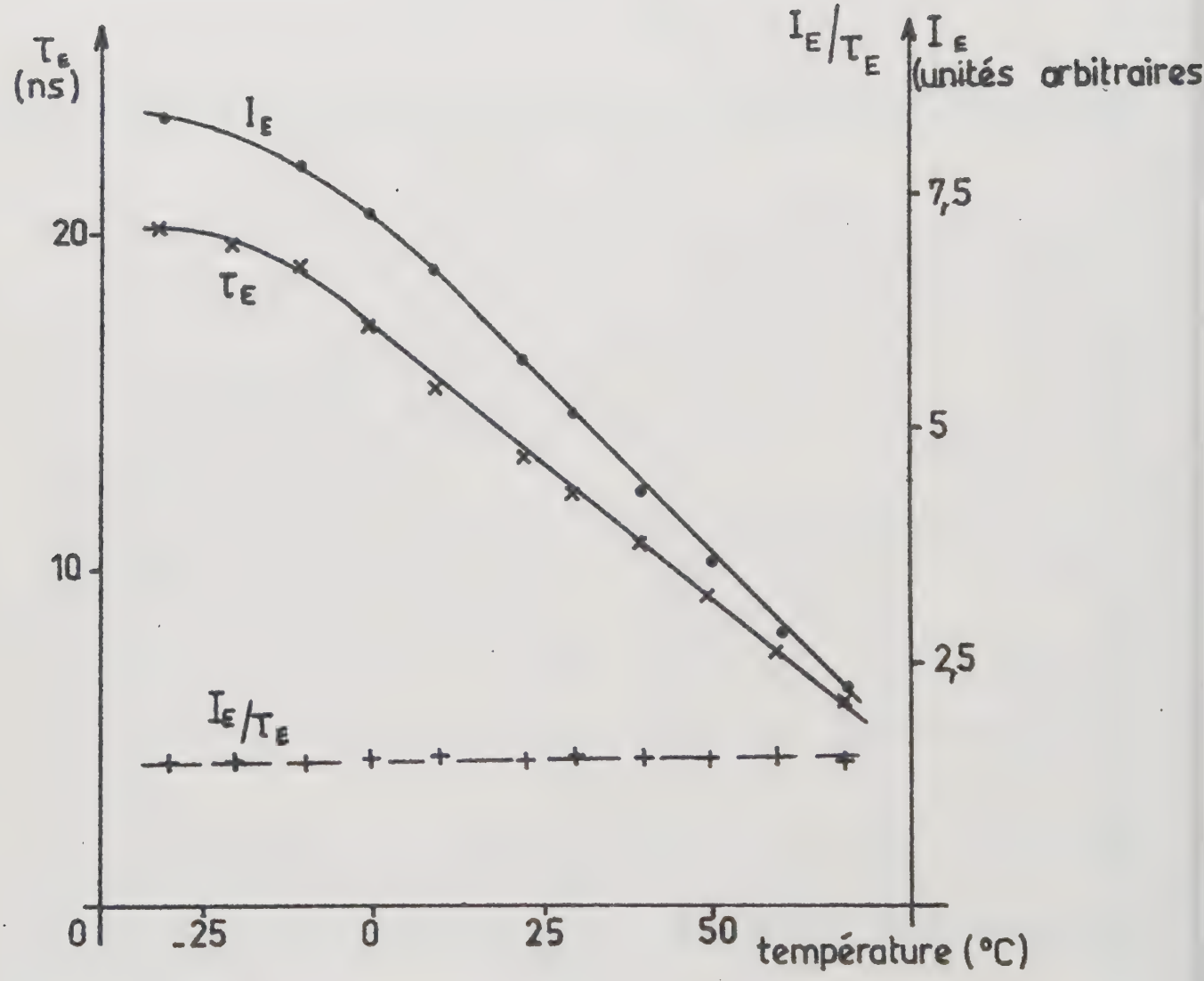


FIGURE 6 Influence de la température sur l'intensité de fluorescence I_E et la durée de vie τ_E des molécules d'éthylbenzène en solution dans le dichloréthane (4.10^{-2} M)

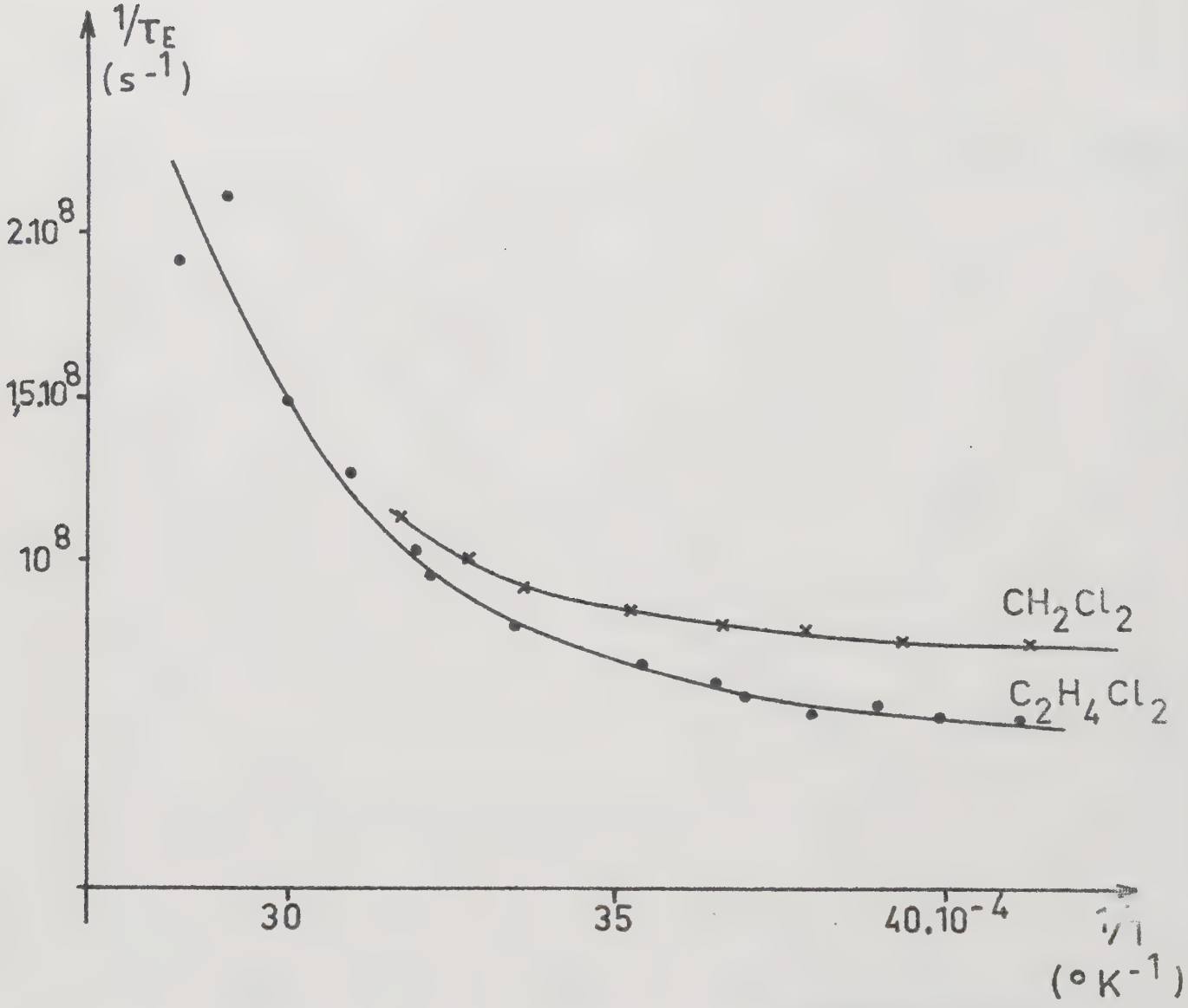


FIGURE 7 Variation de l'inverse de la durée de vie τ_E de l'éthylbenzène en solution (4.10^{-2} M) dans :

× dichlorométhane • 1_2 dichloréthane

il suffit alors de mesurer τ_E puisque l'on a :

$$k_{iE} = \frac{1}{\tau_E} - k_{fE}$$

Dans le tableau I sont indiquées les constantes k_{iE} et les durées de vie τ_E obtenues pour l'éthylbenzène dilué dans les trois solvants utilisés dans ce travail.

Des données sur la variation de ces quantités avec la température T étant nécessaires à l'analyse des propriétés du polystyrène, nous avons examiné l'influence de ce paramètre sur l'intensité de fluorescence I_E et sur la constante de temps τ_E, et estimé les constantes de désactivation par transition singulet - triplet (k'_{iE}) et par conversion interne $S_1 \rightarrow S_o$ (k''_{iE}).

La figure 6, qui présente les résultats relatifs aux solutions dans le dichloréthane, montre tout d'abord que dans l'intervalle exploré (- 30° à + 70°C) le rapport I_E/τ_E est invariable, constatation prévisible puisqu'on sait que la valeur de $k_{fE} = \frac{\eta_E}{\tau_E}$ (relation 1) ne doit pas dépendre de la température.

Les constantes k'_{iE} et k''_{iE} peuvent être calculées à partir de la variation de $1/\tau_E$ en fonction de $1/T$ (figure 7). En effet, la transition singulet-triplet étant indépendante

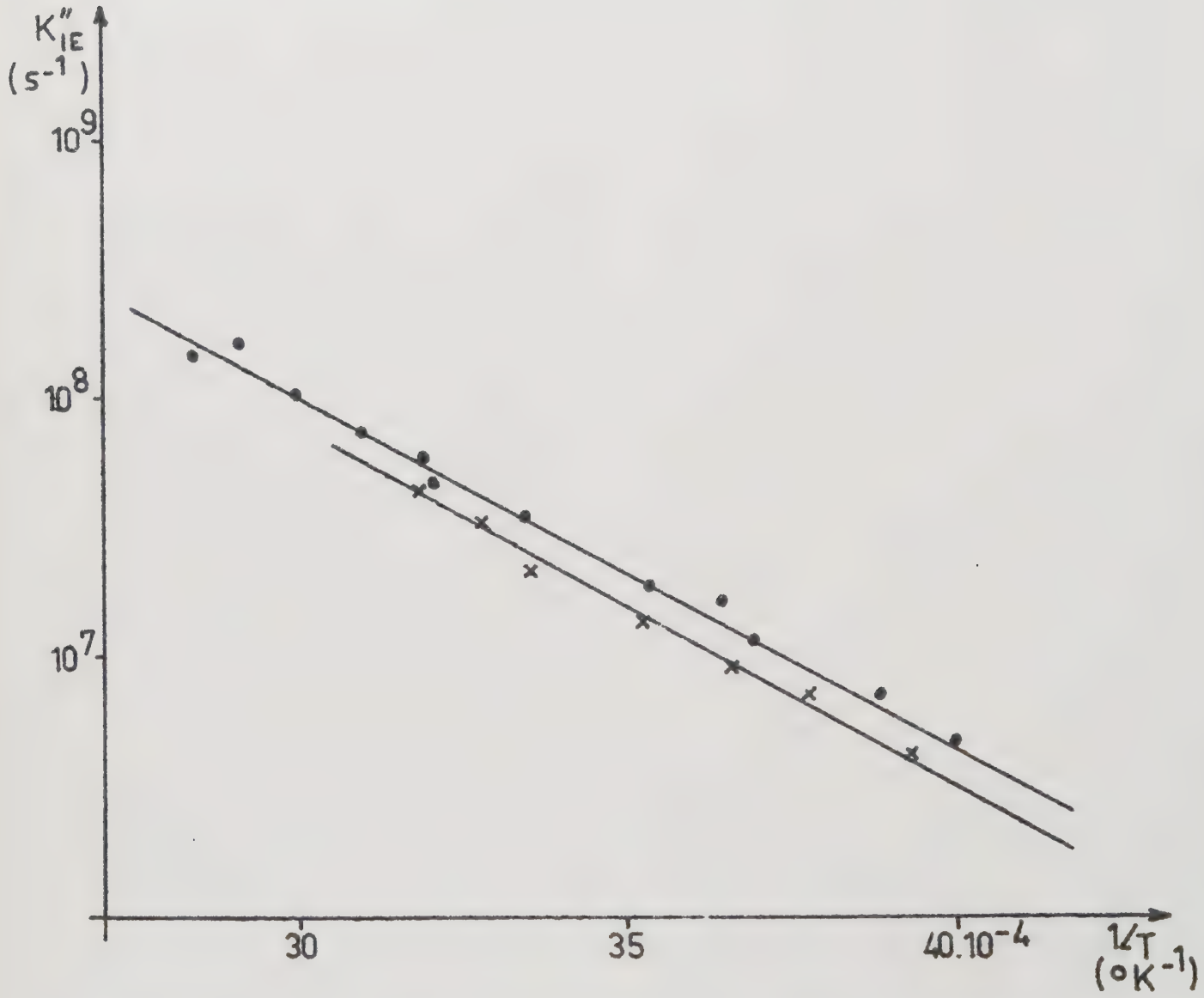


FIGURE 8 Influence de la température sur la constante de désexcitation K''_{ie} attribuée à la conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ de l'éthylbenzène en solution avec

- $K''_{ie} = \frac{1}{\tau_E} - 4.10^7$ dans le 1.2 dichloréthane
- $K''_{ie} = \frac{1}{\tau_E} - 7.10^7$ dans le dichlorométhane

de la température et la conversion interne étant un phénomène obéissant à la loi d'Arrhénius [56,59-61], on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_E} = k_{fE} + k_{iE} = k_{fE} + k'_{iE} + k''_{iE}$$

$$= k_{fE} + k'_{iE} + k^{\circ}_{iE} \exp(-W_{iE}/kT) \qquad (2)$$

où k désigne la constante de Boltzmann, k°_{iE} et W_{iE} respectivement le facteur de fréquence et l'énergie d'activation du processus de conversion interne. Comme le dernier terme de la relation (2) diminue rapidement lorsque 1/T augmente, $1/\tau_E$ doit tendre vers la valeur limite $X = k_{fE} + k'_{iE}$ (ce qu'on observe bien sur la figure 7). Connaissant X, on en déduit k'_{iE} et, de plus, la pente de la droite obtenue en traçant en coordonnées semi-logarithmiques la courbe représentant la variation de $1/\tau_E - X = k'_{iE}$ (figure 8) nous donne l'énergie d'activation W_{iE}. On calcule alors aisément le facteur de fréquence k°_{iE}.

L'ensemble des résultats est indiqué dans le tableau I. On remarque que la transition singulet-triplet (terme k'_{iE}) est plus importante dans le dichlorométhane que dans le dichloréthane. On peut sans doute attribuer cette différence au fait que la densité en atomes de chlore est plus élevée dans CH_2Cl_2

que dans $C_2H_4Cl_2$, puisqu'on sait que la présence d'atomes lourds au voisinage des molécules excitées favorise la transition singulet-triplet. Quant aux valeurs de k°_{iE} , elles sont très imprécises en raison même de leur mode de détermination. Néanmoins l'ordre de grandeur semble correct, puisque la relation empirique signalée par KAZAKOV (62) :

$$\log (k^{\circ}_{iE}/k_{fE}) = 18{,}4\ W_{iE} \qquad (W_{iE} \text{ en eV})$$

est vérifiée. On trouve en effet que le rapport des quantités k°_{iE} et k_{fE} données dans le tableau I correspond à une énergie d'activation de 0,29 eV, valeur très voisine de celles (0,27 eV et 0,28 eV) déterminées expérimentalement.

2) Influence d'un inhibiteur. Détermination de la constante cinétique de désactivation induite par le tétrachlorure de carbone

Si l'on considère maintenant le cas de solutions d'éthylbenzène E contenant également un inhibiteur de fluorescence Q, en l'occurrence le tétrachlorure de carbone, les réactions à envisager sont les suivantes :

$$E \rightsquigarrow E^*$$

$$E^* \xrightarrow{k_{fE}} E + h\nu$$

$$E^* \xrightarrow{k_{iE}} E$$

$$Q + E^* \xrightarrow{k_{qE}[Q]} Q + E$$

les k étant les constantes de vitesse, [Q] la concentration en CCl_4 et E^* la molécule excitée d'éthylbenzène.

De ce schéma cinétique, on déduit facilement qu'en régime stationnaire, c'est-à-dire sous excitation ultra-violette continue, la variation de l'intensité de luminescence I avec [Q] suit la loi de Stern-Volmer (63) ;

$$(I_o/I)_E = 1 + \tau_E k_{qE}[Q] \qquad (3)$$

I_o et τ_E désignant l'intensité et la constante de temps en absence d'inhibiteur(*).

De plus la durée de vie τ, mesurée en présence de l'inhibiteur, est donnée par l'expression :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_E} + k_{qE}[Q] \qquad (4)$$

On peut donc atteindre la valeur de la constante cinétique de désactivation induite k_{qE} en étudiant, soit la variation de l'intensité I, soit celle de la constante de temps de décroissance de la fluorescence τ en fonction de [Q]. Nous avons

---

(*) Le produit de la durée de vie (τ_E) de l'espèce excitée par la constante cinétique (k_{qE}) de dégradation de l'énergie est généralement appelé constante de Stern-Volmer.

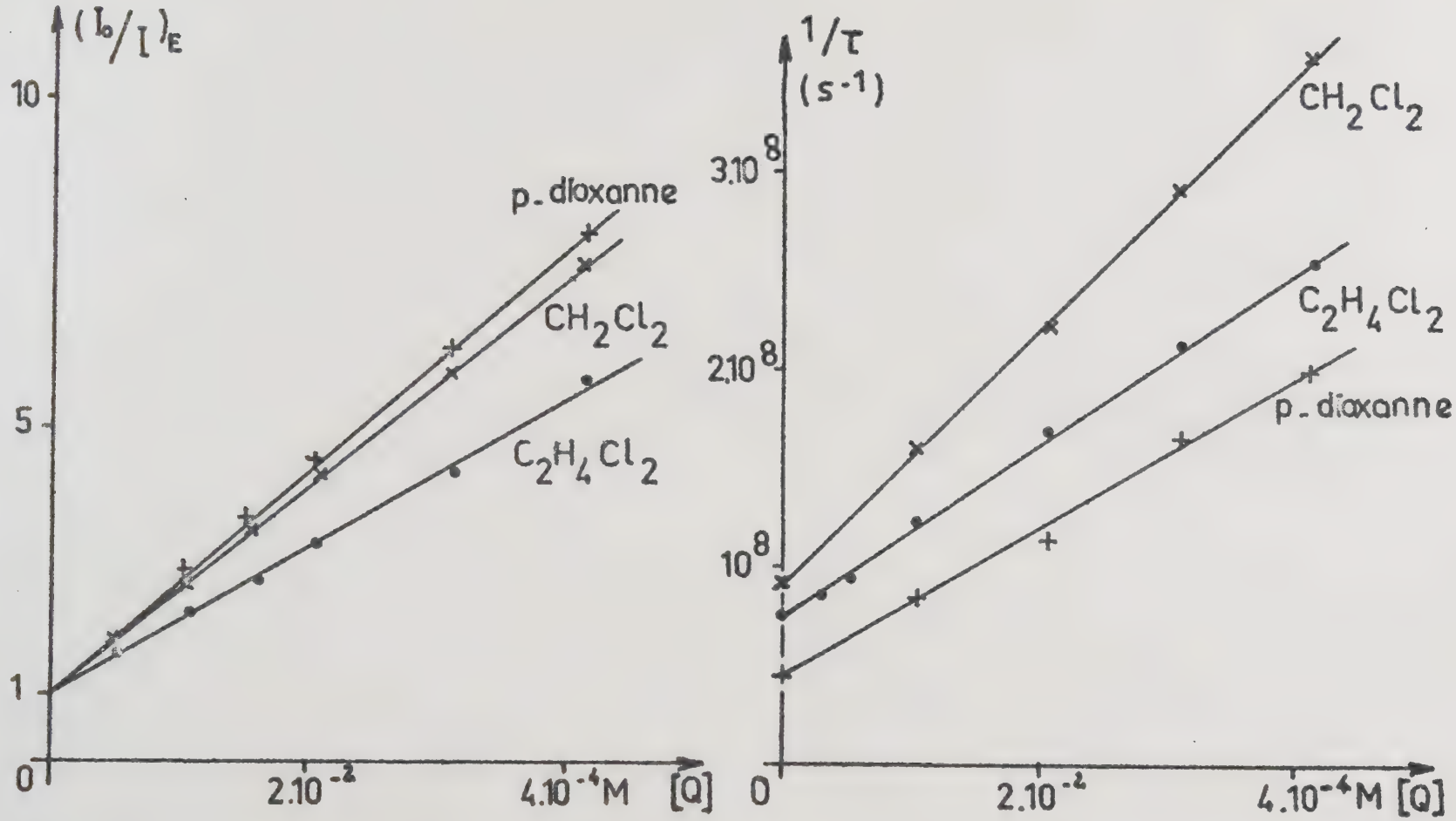


FIGURE 9 Influence de la concentration [Q] en CCl_4 sur le rapport $(I_0/I)_E$ et sur l'inverse de la durée de vie τ pour les solutions d'éthylbenzène (4.10^{-2} M) dans différents solvants

utilisé ces deux techniques expérimentales et les mesures, effectuées dans les trois solvants déjà considérés, ont toutes été réalisées à température ambiante. Les résultats, représentés sur la figure 9, montrent que les équations (3) et (4) sont vérifiées. Les grandeurs k_{qE} déterminées par les deux méthodes ne différaient pas de plus de 10 % ; nous avons adopté les valeurs moyennes, indiquées dans la dernière ligne du tableau I.

Celles-ci nous fournissent des renseignements sur la probabilité p de désactivation lors de la rencontre entre la molécule excitée d'éthylbenzène et celle d'inhibiteur, c'est-à-dire, d'après un travail effectué récemment au laboratoire [64], sur la probabilité de formation d'un complexe par transfert de charge entre les deux espèces. En effet, dans le cas d'une solution diluée, les réactions bimoléculaires sont contrôlées par la diffusion matérielle et la constante de vitesse k_{qE} est alors de la forme [4,65] :

$$k_{qE} = \frac{4\pi\ R\ N_A}{1000} (D_1+D_2)\left(1 + \frac{R}{[(D_1+D_2)\tau_E]^{1/2}}\right) p \qquad (5)$$

où N_A représente le nombre d'Avogadro, R la distance d'interaction entre les espèces E^* et Q ($R \sim 5$ Å), D_1 et D_2 les coefficients de diffusion respectifs de ces deux types de molécules dans le milieu

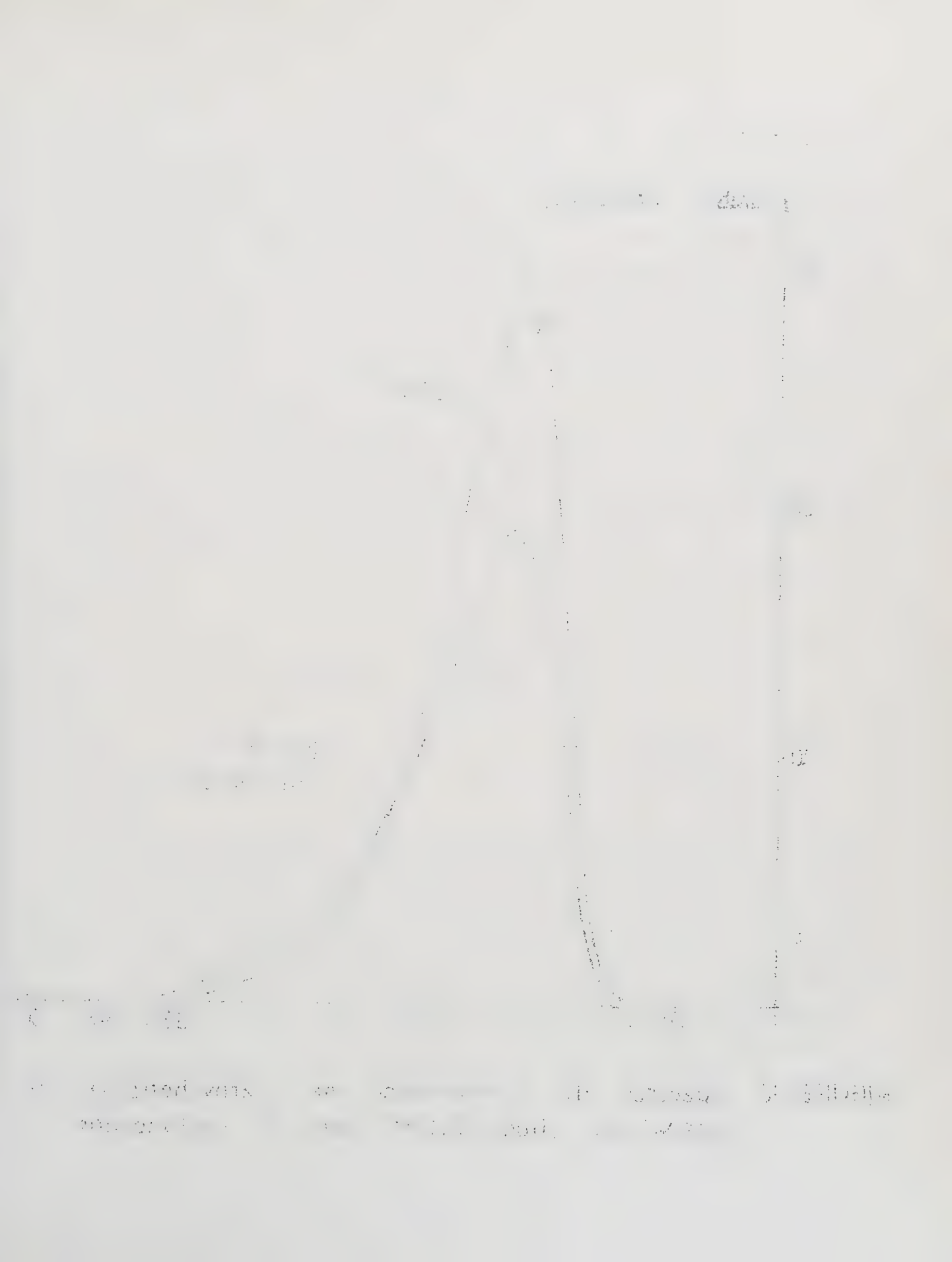
T A B L E A U II

Solvant	Viscosité (cp)	D ($10^{-5} cm^2.s^{-1}$)	$(k_{qE})_{calc.}$ ($10^9.M^{-1}.s^{-1}$)	$(k_{qE})_{exp.}$ ($10^9.M^{-1}.s^{-1}$)	p
CH_2Cl_2	0,42	2,9	23,2 p	13,5	0,58
$C_2H_4Cl_2$	0,80	1,53	12,6 p	8,7	0,67
p-Dioxanne	1,2	1,02	8,25 p	7,45	0,9

considéré et p la probabilité recherchée. On sait que $D_2 = 1,02.10^{-5}$ cm^2 s^{-1} pour le tétrachlorure de carbone dans le p-dioxanne [66,67] et nous avons admis que le coefficient de diffusion D_1 de l'éthylbenzène est identique à celui du tétrachlorure de carbone ($D_1 = D_2 = D$). Les valeurs de D dans les autres solvants ont été déterminées à l'aide de la loi de Stokes et sont rassemblées dans le tableau II. Dans la mesure où le coefficient de diffusion est effectivement inversement proportionnel à la viscosité, la comparaison des constantes k_{qE}, obtenues expérimentalement et calculées à l'aide de ces données, permet d'évaluer la probabilité p d'extinction au cours d'un choc. La dernière colonne du tableau II montre que celle-ci semble dépendre du solvant puisque la valeur trouvée passe de 0,58 pour le dichlorométhane à 0,9 pour le p-dioxanne. Ces données nous seront utiles lors de la discussion des résultats concernant l'extinction de la fluorescence du polystyrène par le tétrachlorure de carbone, puisque nous admettrons que le maillon élémentaire de la chaîne du polymère interagit avec le tétrachlorure de carbone de la même façon que l'éthylbenzène.

IV. ETUDE DES SOLUTIONS CONCENTREES D'ETHYLBENZENE. FORMATION D'EXCIMERES

La formation d'excimères dans le benzène et ses dérivés méthylés, signalée pour la première fois par IVANOVA et coll.[68],



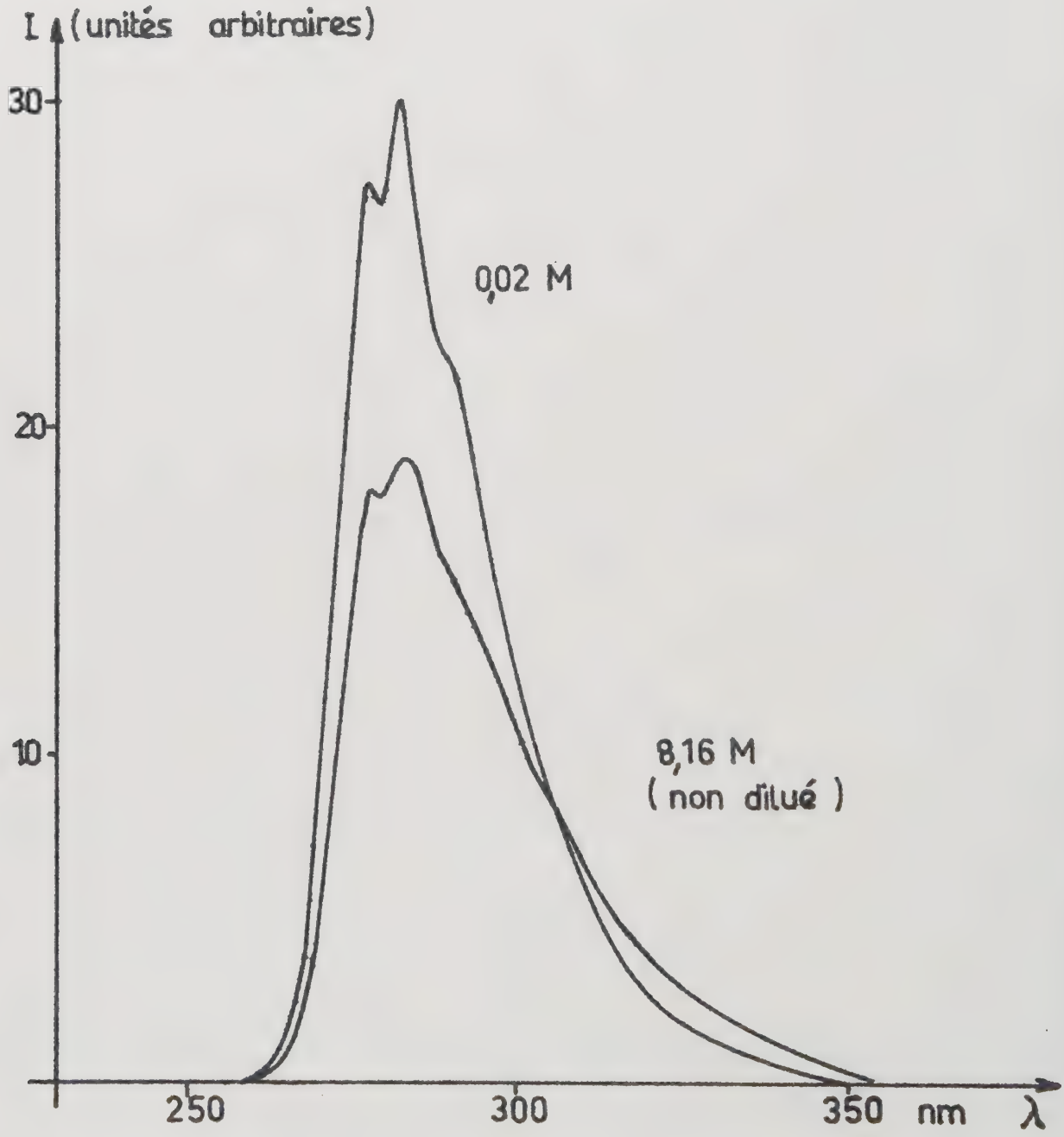
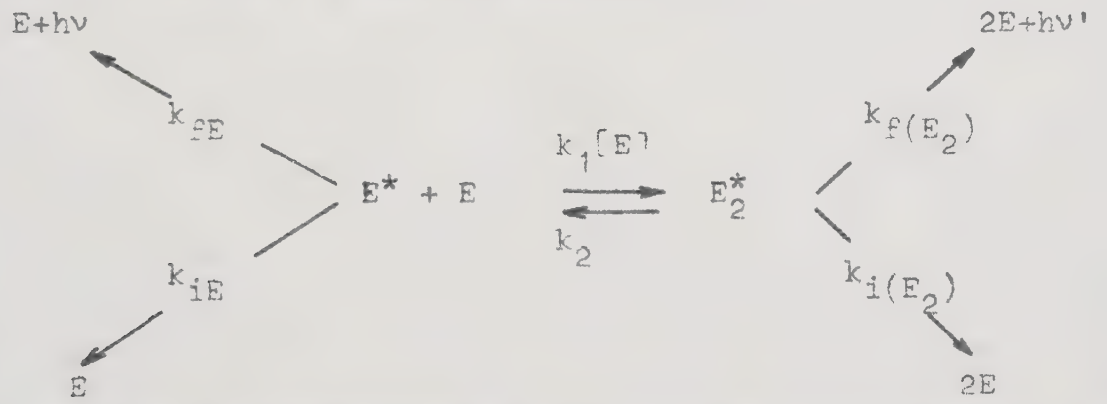


FIGURE 10 Spectres de fluorescence de l' éthylbenzène pur (8,16 M) et dilué (0,02 M) dans le cyclohexane

a fait l'objet de nombreux travaux [60,64,69]. On voit sur la figure 10, représentant les spectres de fluorescence de l'éthylbenzène pur et dilué (2.10^{-2} M) dans le cyclohexane, que ce composé donne également naissance à des excimères luminescents puisque l'émission aux grandes longueurs d'onde est plus intense pour le corps pur que pour la solution.

Le schéma cinétique, couramment employé pour rendre compte de la formation de ces dimères transitoires excités (E_2^*) peut s'écrire de la manière suivante [69-71] :



[E] étant la concentration en molécules d'éthylbenzène, k les constantes de vitesse des diverses réactions envisagées, ν et ν' les fréquences des rayonnements émis par les espèces E^* et E_2^*.

Au cours de différents travaux [59,60] et plus spécialement d'une étude effectuée au laboratoire sur la formation d'excimères dans le benzène et ses dérivés méthylés [64,69], il

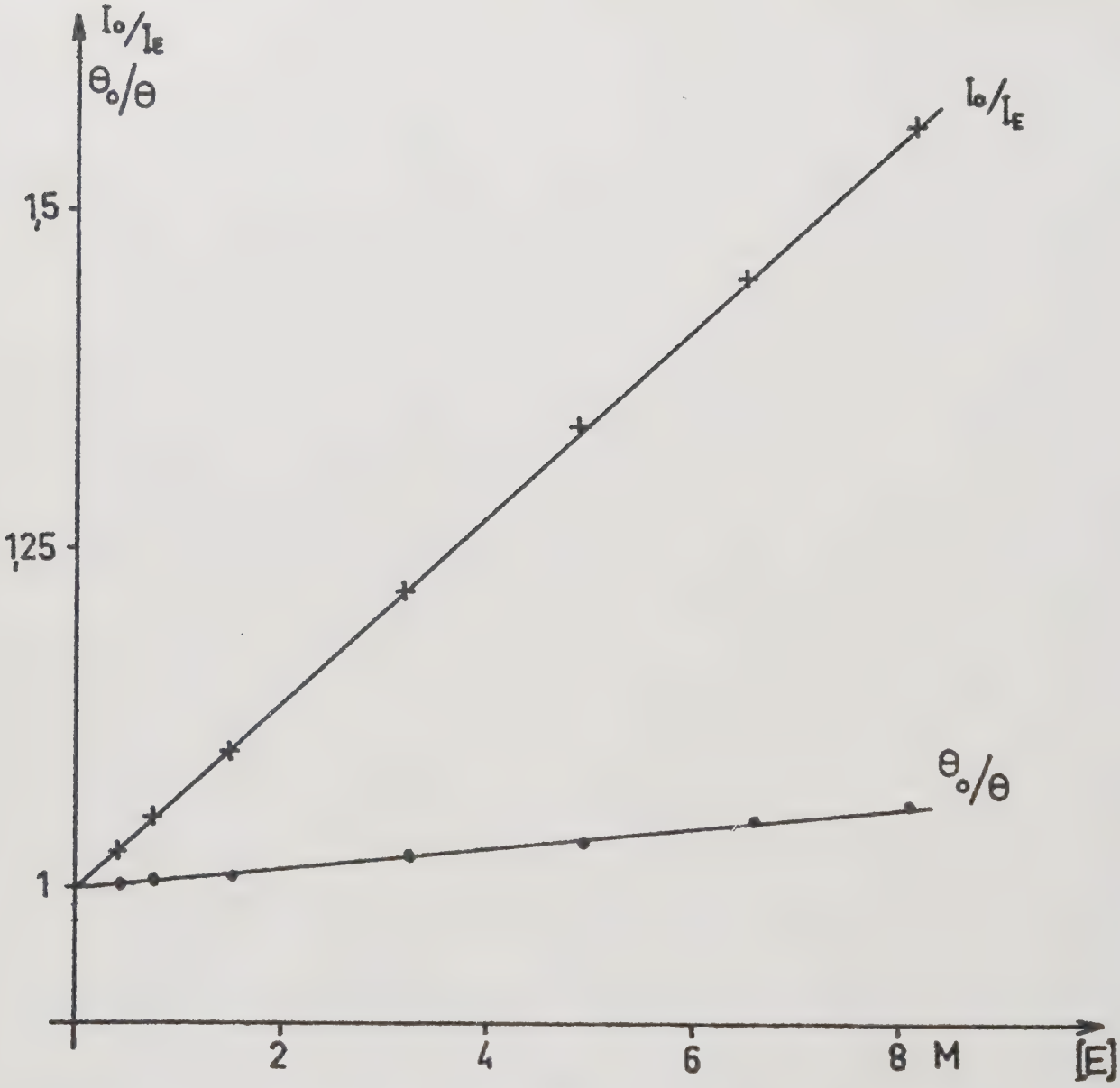


FIGURE 11 Variation des rapports I_o/I_E et θ_o/θ en fonction de la teneur [E] en éthylbenzène dans le cyclohexane

I_E et θ : intensité émise par le monomère et constante de temps mesurée pour une concentration quelconque

I_o et θ_o : valeur de ces quantités pour une dilution infinie

a été montré que ce schéma cinétique conduit aux expressions suivantes :

- pour la variation de l'intensité de fluorescence I_E du monomère en fonction de la concentration [E] :

$$\frac{I_o}{I_E} = 1 + \frac{(k_{f(E_2)} + k_{i(E_2)})k_2[E]}{(k_{fE} + k_{iE})(k_{f(E_2)}+k_{i(E_2)}+k_2)} \qquad (6)$$

(I_o = intensité extrapolée pour une dilution infinie)

- pour la décroissance en fonction du temps de l'intensité lumineuse globale i(t) :

$$i(t) = \alpha\, e^{-t/\theta_1} + \beta\, e^{-t/\theta_2} \qquad (7)$$

les paramètres α et β, de même que les constantes de temps θ_1 et θ_2, étant fonction des différentes constantes de vitesse et de la teneur [E].

La figure 11 montre que l'expression (6) - qui prévoit une variation linéaire du rapport I_o/I_E en fonction de la concentration [E] en éthylbenzène - est vérifiée par l'expérience. Notons que ces mesures ont été effectuées dans le cyclohexane, pour pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par ailleurs dans l'étude du benzène et de ses dérivés méthylés [69], et que

l'intensité de fluorescence du monomère I_E a été évaluée en prenant l'ordonnée du spectre d'émission à 287 nm(*). En ce qui concerne la courbe de déclin de la luminescence, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence les deux composantes prévues par la relation (7). Comme nous l'avons déjà signalé (69), ceci s'explique par une dissociation des excimères beaucoup plus rapide que les processus de désactivation. La décroissance est alors caractérisée par une seule constante de temps θ et l'on peut écrire (60,64) :

$$\frac{\theta_o}{\theta} = \frac{1 + \frac{\tau_E}{\tau(E_2)} \cdot \frac{k_1}{k_2} [E]}{1 + \frac{k_1}{k_2} [E]}$$

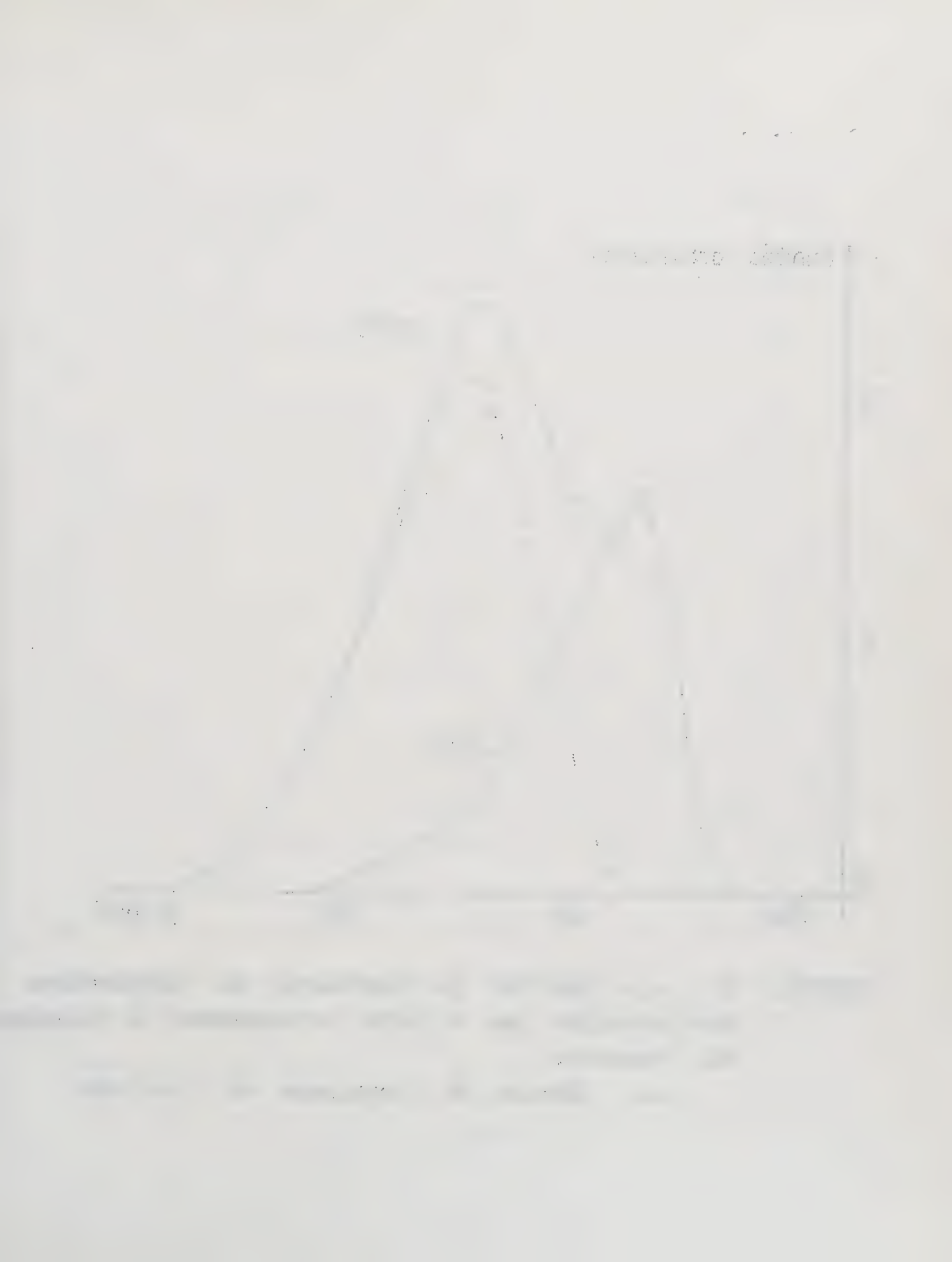
où : $$\theta_o = \tau_E = 1/(k_{fE} + k_{iE})$$

est la valeur extrapolée pour une concentration nulle

et : $$\tau(E_2) = 1/[k_{f(E_2)} + k_{i(E_2)}]$$

est la durée de vie de l'excimère en l'absence de dissociation.

(*) Le choix de cette longueur d'onde résulte d'un compromis : elle doit en effet, être suffisamment grande pour que la réabsorption de l'émission du monomère soit très faible, et suffisamment courte pour que la luminescence des excimères puisse être négligée.



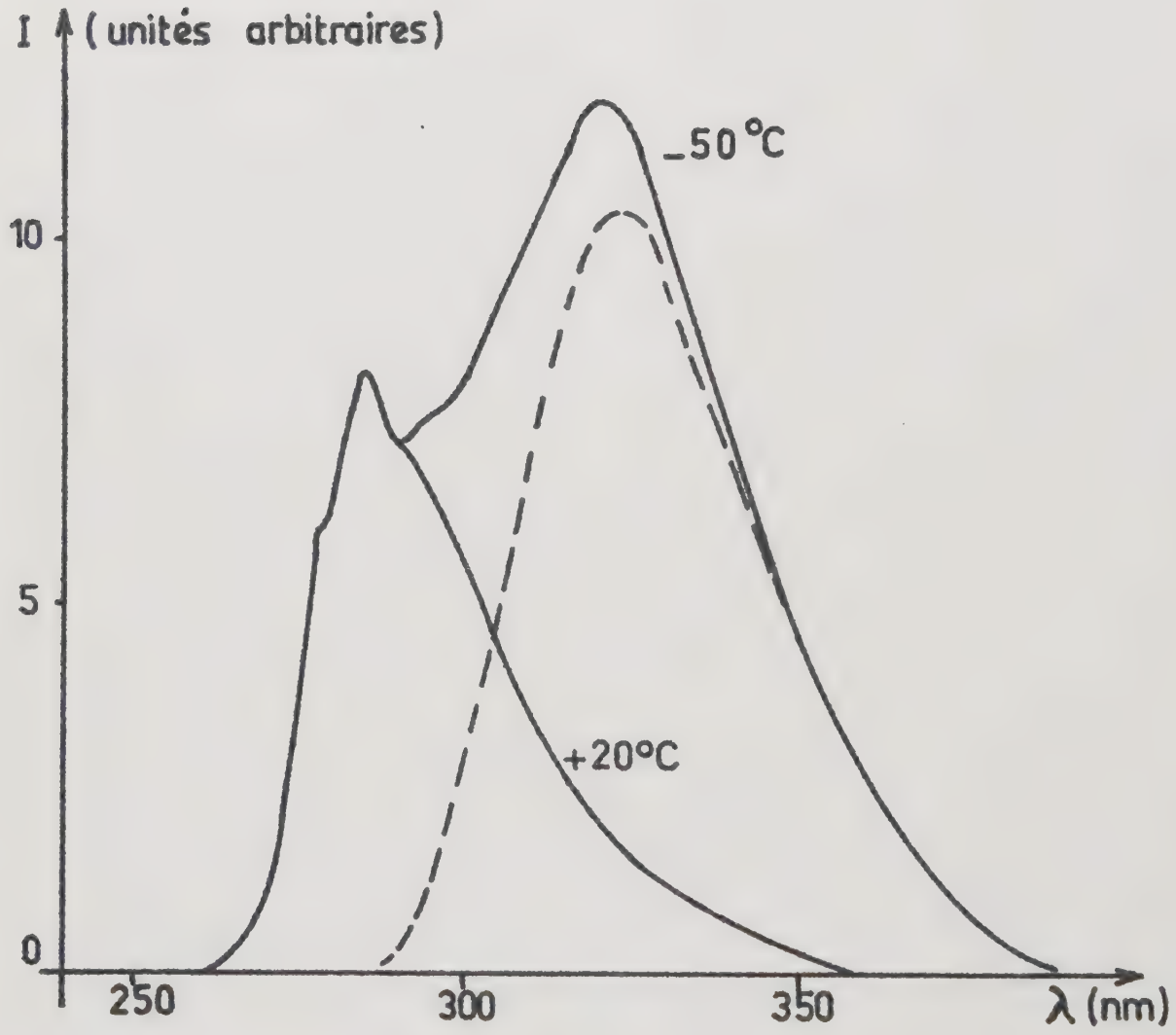


FIGURE 12 —— Spectres de fluorescence de l'éthylbenzène pur (normalisés sur la partie correspondant à l'émission du monomère)

--- Spectre de fluorescence de l'excimère

On voit sur la figure 11 que le rapport θ_o/θ varie très peu avec la teneur [E], résultat indiquant que les durées de vie τ_E et $\tau_{(E_2)}$ doivent être voisines. Ces conclusions sont semblables à celles obtenues dans le cas du benzène et de ses dérivés méthylés [60,64].

Deux caractéristiques importantes des excimères - spectre d'émission et énergie de liaison - peuvent être déterminées en examinant l'influence de la température. La figure 12 montre que la fluorescence des dimères, qui est très faible à 20°C, devient importante lorsqu'on refroidit l'éthylbenzène, en raison de la stabilisation des dimères excités. On peut alors tracer leur spectre d'émission, représenté en pointillés sur la figure 12, en soustrayant celui du monomère obtenu précédemment avec les solutions diluées. Quant à l'énergie de liaison B, il est possible de l'évaluer en étudiant la variation, en fonction de la température, des intensités I_E et I_D émises respectivement par le monomère et l'excimère. En effet, lorsque la constante de dissociation k_2 des dimères est très supérieure aux constantes de désactivation $k_{f(E_2)}$ et $k_{i(E_2)}$ - condition effectivement remplie ici, comme nous l'avons vu ci-dessus - on peut écrire [60,72] :

$$\frac{I_D}{I_E} \simeq A \exp (B/kT)$$

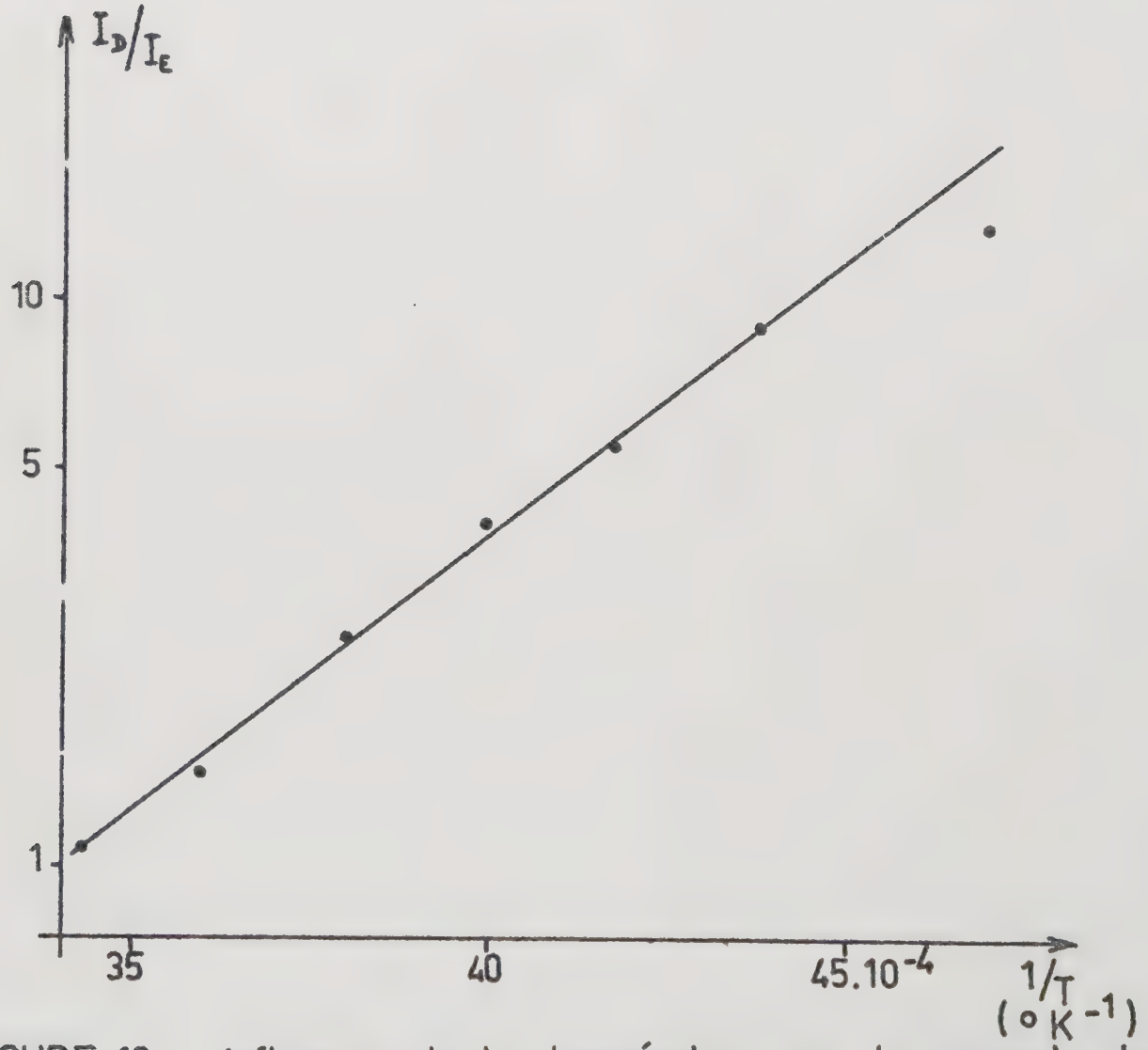


FIGURE 13 Influence de la température sur le rapport de l'intensité I_D émise par l'excimère à celle I_E émise par le monomère pour l'éthylbenzène pur

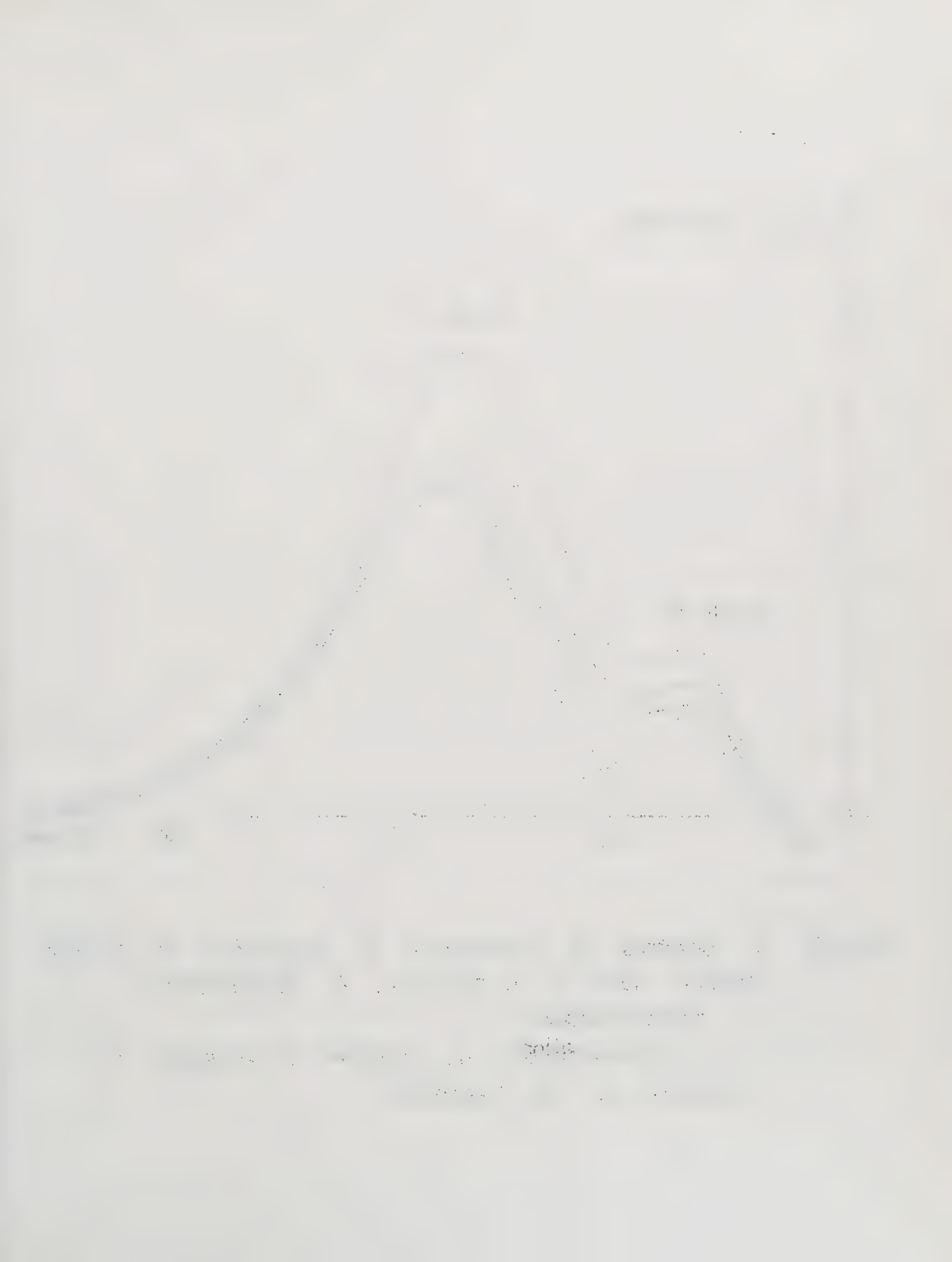
En mesurant I_D à 330 nm, nous avons constaté (figure 13) que cette relation était bien vérifiée expérimentalement, ce qui nous a permis d'obtenir la valeur de l'énergie de liaison. Celle-ci ($B \simeq 0,19$ eV) est voisine de celle donnée par BRAGA[59,60] pour le toluène ($B \simeq 0,17$ eV).

Cette étude nous a permis de préciser certaines caractéristiques, non encore signalées dans la littérature, de la luminescence de l'éthylbenzène, maillon élémentaire de la chaîne du polystyrène.

Nous avons notamment pu déterminer les constantes de vitesses des différents processus de désactivation spontanée des molécules excitées, ainsi que la probabilité d'extinction par le tétrachlorure de carbone, et vérifier que la constante cinétique d'émission (k_{fE}) était bien indépendante de la température. Ces différentes données nous seront utiles ultérieurement lors de l'analyse des propriétés de fluorescence du polystyrène.

D'autre part, nous avons mis en évidence une formation d'excimères dans les solutions concentrées, et montré que ceux-ci se dissociaient très rapidement. Ce résultat permet de

prévoir que de telles associations pourront apparaître dans le polystyrène ; dans ce milieu, toutefois, les excimères auront sans doute des propriétés différentes car les noyaux benzéniques qui leur donnent naissance ne sont pas libres mais fixés à une chaîne carbonée.



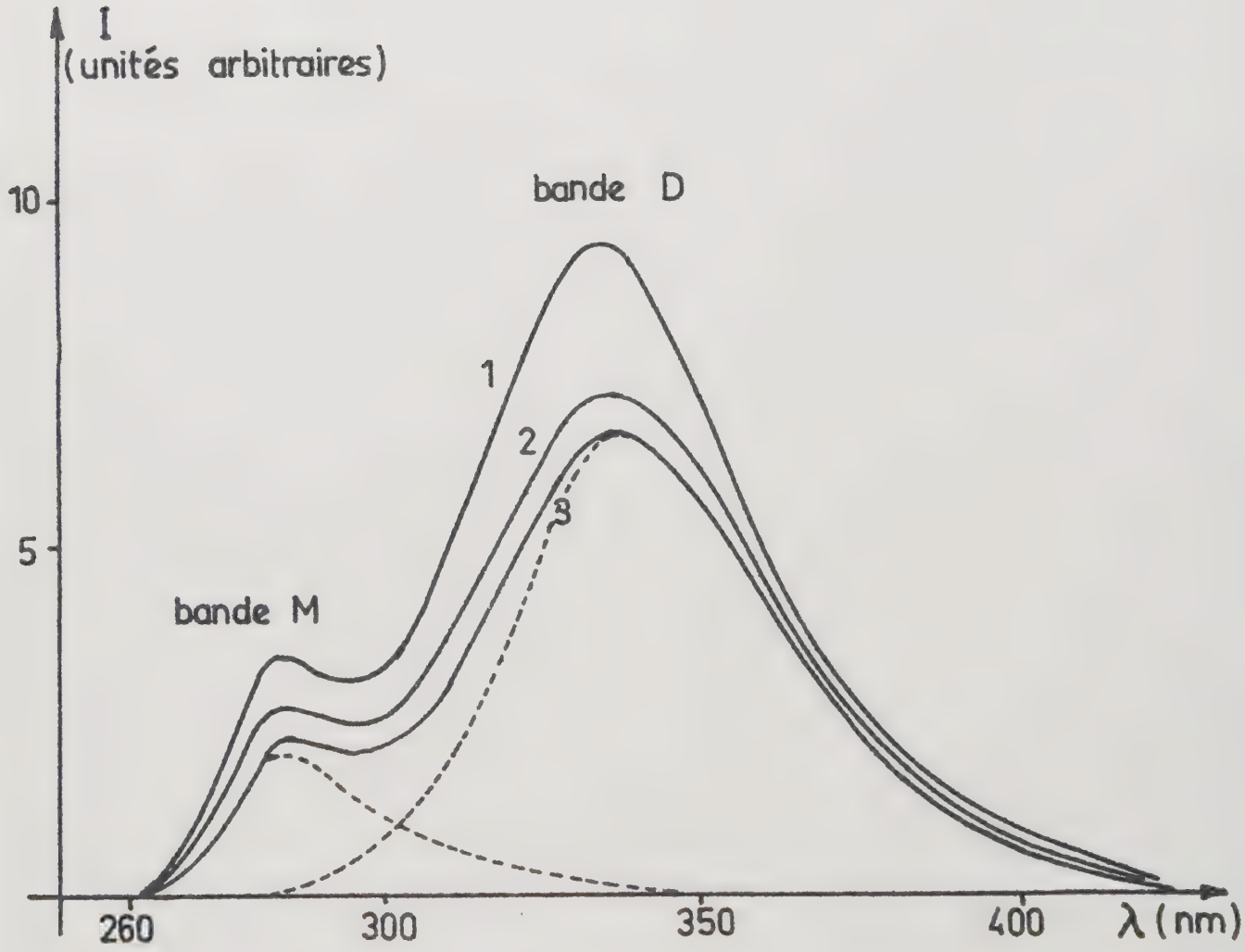


FIGURE 14 Spectres de fluorescence du polystyrène en solution dégazée dans : 1 : p-dioxanne, 2 : dichloréthane, 3 : dichlorométhane

——— Décomposition du spectre en émission du monomère et de l'excimère

C H A P I T R E II

ETUDE DE LA FLUORESCENCE DU POLYSTYRENE

Comme nous l'avons déjà signalé, le spectre de fluorescence du polystyrène en solution est nettement différent de celui du motif élémentaire puisqu'il comporte une bande d'émission supplémentaire (figure 14). Différents auteurs [23,24] ont montré que cette fluorescence inattendue ne pouvait être due ni à la présence d'impuretés ni à des produits de décomposition résultant de l'irradiation, mais qu'il fallait l'attribuer à une désexcitation radiative d'excimères formés entre deux segments du polystyrène à la suite d'une interaction de configuration entre les niveaux d'un état excitonique moléculaire et d'un état résonnant de transfert de charge. Remarquons qu'une telle interaction a permis de rendre compte de la luminescence observée aux alentours de 330 nm pour le benzène et certaines substances à noyaux aromatiques [73-75]. Ces dimères transitoires excités ne sont créés que s'il y a recouvre-

ment des orbitales électroniques des chromophores, c'est-à-dire si la distance entre ceux-ci est voisine de 3,5 Å. De plus, la probabilité de formation d'un tel complexe est maximale lorsque les deux cycles benzéniques sont parallèles. Ceci explique que pour des solutions de di- ou triphénylalkanes, la bande D n'apparaît que si les groupements benzéniques sont séparés par quatre liaisons C-C [23,24,76], cette structure étant la seule pour laquelle une conformation où les noyaux phényles sont parallèles puisse être stable. Comme la molécule de polystyrène satisfait à cette condition, deux segments consécutifs d'une chaîne pourront former un excimère. Une telle association peut également être due à une interaction entre un segment excité et son deuxième voisin, mais on peut négliger, du moins dans les bons solvants, la probabilité pour que deux maillons éloignés le long d'une chaîne soient rendus suffisamment proches par l'enroulement de celle-ci [23,24].

Un certain nombre de travaux ont donc justifié l'attribution de l'émission de la bande D à la fluorescence de dimères transitoires excités. Par contre, le mécanisme de formation de ces complexes dans le polystyrène n'est pas encore totalement élucidé. Lors de l'étude de solutions de polystyrène, HIRAYAMA [23] ainsi que VALA et coll. [24] ont adopté le schéma cinétique, analogue à celui couramment utilisé, suivant lequel il y a excitation de

chromophores individuels qui peuvent, pendant la durée de vie du premier niveau singulet, interagir avec des segments voisins à l'état fondamental, amenés par des mouvements de rotation dans une position favorable à la création de dimères transitoires. Cette réaction est donc en compétition avec la désactivation de l'espèce monomère excitée. Il résulte des travaux de ces auteurs que l'efficacité de formation des excimères est élevée et que, contrairement à ce que nous avons vu dans l'éthylbenzène, leur dissociation en un nouveau motif élémentaire excité n'est pas un processus prédominant. Cependant, ni la durée de vie de ces espèces ni les valeurs des constantes cinétiques des différentes réactions possibles ne sont connues.

En raison de l'influence probable de la présence d'excimères sur le transfert d'énergie dans les scintillateurs plastiques, il nous a semblé nécessaire de vérifier la validité du mécanisme proposé et de déterminer, si possible, les constantes de vitesse de formation et de dissociation de ces complexes. Pour ce faire, nous avons examiné l'influence de la température et d'un inhibiteur de fluorescence sur les propriétés du polystyrène. Vu la complexité du problème, cette étude a été réalisée essentiellement sur des molécules isolées de polymère , c'est-à-dire en solutions diluées.

Après avoir décrit rapidement les conditions expérimentales, nous exposerons de façon détaillée le schéma cinétique actuellement admis et nous établirons les relations existant entre les caractéristiques spectrales du polystyrène (intensités de fluorescence, constantes de temps de déclin de la luminescence) et les différents paramètres envisagés. Nous indiquerons ensuite les résultats expérimentaux et les comparerons aux conclusions déduites du schéma cinétique.

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le polystyrène utilisé dans ce travail est un polymère atactique obtenu par polymérisation thermique, à 140°C durant une dizaine de jours, de styrène ayant subi une double distillation sous vide et contenu dans des ampoules scellées, après dégazage, sous une pression d'environ 10^{-3} mm de mercure(*). L'élimination du monomère résiduel est réalisée par précipitation dans le méthanol de polystyrène dissous au préalable dans du chloroforme, le précipité recueilli étant ensuite lavé et séché. On répète plusieurs fois l'ensemble des opérations et l'absence de styrène dans le polymère est contrôlée par spectrophotométrie.

(*) Le choix de cette méthode sera justifié ultérieurement, dans le chapitre relatif à la préparation des scintillateurs plastiques.

Les solutions étudiées devaient être suffisamment diluées pour que l'on puisse considérer les macromolécules comme isolées, ce qui est le cas dans de bons solvants et à des concentrations inférieures à quelques pour-cent. C'est pourquoi nous avons employé des solutions (dégazées) à 5 g/l dans les solvants déjà cités lors du travail concernant l'éthylbenzène, c'est-à-dire le p-dioxanne, le dichlorométhane et le 1-2 dichloréthane. Comme inhibiteur de fluorescence, nous avons également utilisé le tétrachlorure de carbone.

Les expériences ont été effectuées à l'aide des dispositifs décrits précédemment. La longueur d'onde du rayonnement incident, choisie de façon à exciter le premier niveau singulet S_1 du polystyrène, était la même que dans le cas de l'éthylbenzène, à savoir 253 nm. Un des buts de notre travail étant de déterminer les intensités I_M et I_D émises respectivement par le segment excité et l'excimère, il était nécessaire de définir des quantités qui leur soient proportionnelles. Comme valeurs de I_M et I_D, nous avons pris celles des intensités mesurées à 281 nm et à 353 nm. Il nous a fallu examiner si celles-ci nétaient pas entachées d'erreur par suite d'un éventuel chevauchement des bandes M et D à ces longueurs d'onde. Si l'on admet que la luminescence du maillon élémentaire a la même répartition spectrale que celle de l'éthylbenzène dilué, on peut, en normalisant du côté des

T A B L E A U III

Schéma cinétique des réactions ayant lieu dans une solution de polystyrène et d'inhibiteur de fluorescence dans un solvant inerte.

Réactions			Constantes de vitesse
$M \rightsquigarrow M^*$	excitation		
$M^* \rightarrow M + h\nu_1$	fluorescence	du monomère	k_{fM}
$M^* \rightarrow M$	désactivation spontanée	du monomère	k_{iM}
$Q + M^* \rightarrow M + Q$	désactivation induite	du monomère	k_{qM}
$M + M^* \rightarrow D^*$	formation		k_1
$D^* \rightarrow M^* + M$	dissociation		k_2
$D^* \rightarrow 2M + h\nu_2$	fluorescence	de l'excimère	k_{fD}
$D^* \rightarrow 2M$	désactivation spontanée	de l'excimère	k_{iD}
$Q + D^* \rightarrow 2M + Q$	désactivation induite	de l'excimère	k_{qD}

h représente la constante de Planck

ν_1 et ν_2 les fréquences des radiations émises respectivement par M^* et D^*.

faibles longueurs d'onde, tracer le spectre correspondant uniquement à l'émission du segment, c'est-à-dire à I_M. On constate (figure 14) que celle-ci devient nulle aux environs de 350 nm, ce qui nous permet de dire que l'intensité observée à 353 nm est bien une grandeur représentative de I_D. Par contre, à 281 nm, on a une très faible contribution de la fluorescence de l'excimère, ce dont nous avons tenu compte en effectuant la correction nécessaire, qui ne dépasse d'ailleurs pas quelques pour-cent(*).

Lors de l'étude du déclin de la luminescence, il nous a été impossible, en raison de la faible intensité de la fluorescence et de l'absence de filtres adéquats, d'analyser séparément l'émission de la bande M et celle de la bande D. Nous avons donc déterminé la loi de décroissance de la fluorescence globale en opérant dans les mêmes conditions que celles indiquées dans le chapitre relatif à l'éthylbenzène.

II. ETUDE CINETIQUE

Les principales réactions, généralement envisagées lorsqu'il y a formation d'excimères et susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de l'émission d'une solution de polystyrène[23,24], sont indiquées dans le tableau III dans lequel Q représente l'in-

---

(*) Nous avons préféré opérer ainsi plutôt que de choisir une longueur d'onde inférieure, à laquelle l'intensité émise serait trop faible pour être mesurée avec précision.

hibiteur de fluorescence présent dans certains cas, M un maillon élémentaire de la chaine ($-\underset{\varphi}{CH}-CH_2-$) et D* un excimère intramoléculaire résultant de l'association de deux segments d'une même chaîne. On peut, en effet, négliger la formation de dimères intermoléculaires, car autour de 5 g/l (dilution utilisée dans ce travail) le spectre d'émission ne varie pas avec la concentration en polystyrène, résultat déjà signalé par HIRAYAMA [23]. La formation des excimères ne dépend donc pas de la teneur en polymère dissous et la concentration en segments impliqués dans ce processus est ici un paramètre invariable. De ce fait, nous représenterons la constante de vitesse de cette réaction par la seule quantité k_1 au lieu d'un produit de la forme $k_1[M]$. De plus, le maillon élémentaire étant assimilable, quant à ses propriétés optiques, à une molécule d'éthylbenzène, nous admettrons que les vitesses de désexcitation radiative (k_{fM}) et non radiative (k_{iM}) du chromophore sont identiques à celles de l'éthylbenzène (k_{fE} et k_{iE}) précédemment déterminées.

1) Expressions analytiques de l'intensité de fluorescence et de la loi de déclin

De ce schéma cinétique, on peut déduire les expressions donnant les intensités de fluorescence I_M et I_D, émises respectivement dans la bande M par les segments indépendants et dans la

bande D par les dimères transitoires excités, en fonction des différentes constantes de vitesse.

En régime stationnaire, c'est-à-dire sous excitation par un flux ultra-violet continu, on obtient les équations cinétiques suivantes :

$$\frac{d\,[M^*]}{dt} = -\,(k_M + k_{qM}\,[Q])\,[M^*] + k_2\,[D^*] + N_o = o$$

$$\frac{d\,[D^*]}{dt} = -\,(k_D + k_{qD}\,[Q])\,[D^*] + k_1\,[M^*] = o$$

où N_o représente le nombre de segments excités par unité de temps, les concentrations molaires étant indiquées entre crochets et les paramètres k_M et k_D, inverses des durées de vie τ_M et τ_D des états excités M^* et D^* en l'absence d'inhibiteur de fluorescence, étant définis par :

$$k_M = k_{fM} + k_{iM} + k_1 = \frac{1}{\tau_M} \qquad (8)$$

$$k_D = k_{fD} + k_{iD} + k_2 = \frac{1}{\tau_D} \qquad (9)$$

On en déduit les relations donnant les intensités mesurées dans les bandes M et D :

$$I_M = K.\ k_{fM}[M^*] = K.k_{fM} \cdot \frac{k_D + k_{qD}[Q]}{(k_M+k_{qM}[Q])(k_D+k_{qD}[Q])-k_1.k_2} \qquad (10)$$

$$I_D = K'.k_{fD}[D^*] = K'.k_{fD} \cdot \frac{k_1}{(k_M+k_{qM}[Q])(k_D+k_{qD}[Q])-k_1.k_2} \qquad (11)$$

Les constantes K et K' sont introduites pour tenir compte des conditions expérimentales.

Dans le cas d'une excitation par un éclair lumineux, supposé infiniment bref, on montre que la loi de déclin de l'intensité i(t) de la luminescence globale est donnée par :

$$i(t) = i_M(t) + i_D(t) = A\ e^{-x_1 t} + B\ e^{-x_2 t} \qquad (12)$$

avec :

$$x_{1,2} = \frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{1}{2}\left\{[k_M+k_D+(k_{qM}+k_{qD})[Q]] \pm ([k_M-k_D+(k_{qM}-k_{qD})[Q]]^2 + 4k_1.k_2)^{1/2}\right\} \qquad (13)$$

et :

$$x_1.x_2 = \frac{1}{\tau_1.\tau_2} = (k_M + k_{qM}[Q])(k_D + k_{qD}[Q]) - k_1.k_2 \qquad (14)$$

où τ_1 et τ_2 sont les constantes de temps de décroissance de la fluorescence, dont on peut déterminer expérimentalement les valeurs, A et B étant fonction des différentes constantes cinétiques et de [Q].

Ces expressions permettent de prévoir, dans une certaine mesure, l'influence de la concentration en inhibiteur et celle de la température sur les différentes grandeurs mesurables, à savoir I_M , I_D , τ_1 et τ_2.

2) Influence d'un inhibiteur

Lorsque la fluorescence d'une solution comporte une émission d'excimères, l'interprétation des résultats obtenus en présence d'inhibiteur à concentration variable est souvent difficile. En effet on montre facilement que les équations (10) et (11) entraînent les relations

$$\left(\frac{I_o}{I}\right)_M = \frac{k_D}{k_M.k_D - k_1.k_2}\left(k_M + k_{qM}[Q] - \frac{k_1.k_2}{k_D + k_{qD}[Q]}\right) \qquad (15)$$

$$\left(\frac{I_o}{I}\right)_D = \frac{(k_M + k_{qM}[Q])(k_D + k_{qD}[Q]) - k_1.k_2}{k_M.k_D - k_1.k_2} \qquad (16)$$

l'indice o étant affecté aux grandeurs expérimentales obtenues en absence d'inhibiteur.

En combinant les expressions (15) et (16) on trouve que :

$$\left(\frac{I_o}{I}\right)_D \Big/ \left(\frac{I_o}{I}\right)_M = 1 + \frac{k_{qD}[Q]}{k_D} = 1 + \tau_D . k_{qD}[Q] \qquad (17)$$

où $\tau_D k_{qD}$ est la constante de Stern-Volmer relative à l'excimère. On constate donc que seule la variation du rapport $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ doit suivre la loi de Stern-Volmer et que l'on peut espérer déterminer, par des mesures d'intensité, la valeur du produit $\tau_D k_{qD}$ alors que les courbes représentatives de $(I_o/I)_M$ et de $(I_o/I)_D$ sont plus difficilement exploitables.

3) Influence de la température sur l'intensité de fluorescence

Nous n'envisagerons ici que le cas où la solution de polystyrène ne contient pas d'inhibiteur, c'est-à-dire où [Q] = 0. Les relations (10) et (11) se simplifient alors et deviennent :

$$I_{oM} = K . k_{fM} \cdot \frac{k_D}{k_M . k_D - k_1 . k_2} \qquad (10')$$

et

$$I_{oD} = K' k_{fD} \cdot \frac{k_1}{k_M . k_D - k_1 . k_2} \qquad (11')$$

Une expression plus simple est obtenue si l'on considère le rap-

port des intensités émises respectivement dans les bandes D et M, soit :

$$\frac{I_{oD}}{I_{oM}} = \frac{K'}{K} \cdot \frac{k_{fD}}{k_{fM}} \cdot \frac{k_1}{k_D} \qquad (18)$$

avec $k_D = k_{fD} + k_{iD} + k_2$

Examinons l'influence de la température sur les différentes constantes de vitesse.

La quantité k_{fM} caractérisant la transition radiative du maillon élémentaire est indépendante de T, comme nous l'avons montré lors de l'étude de l'éthylbenzène. Pour k_{fD}, constante relative à l'émission du dimère transitoire, différents auteurs[77,78] ont prévu une augmentation en fonction de la température, qui a été observée expérimentalement dans certains cas [79]. Quant à la constante k_{iD} (désactivation non radiative de l'excimère), elle peut sans doute être décomposée en deux termes, l'un invariable (k'_{iD}) traduisant l'importance d'une éventuelle transition singulet-triplet, l'autre (k''_{iD}) obéissant à la loi d'Arrhénius et correspondant à la transition non radiative $S_1 \rightarrow S_o$. On a donc :

$$k_{iD} = k'_{iD} + k''_{iD} = k'_{iD} + k^{\circ}_{iD} \exp\ (-W_{iD}/kT)$$

Enfin les grandeurs k_1 et k_2 étant des vitesses de réactions moléculaires, on peut les écrire sous forme de loi d'Arrhénius

$$k_1 = k_1^\circ \exp\ (- W_1/kT)$$

$$k_2 = k_2^\circ \exp\ (- W_2/kT)$$

On voit donc que le rapport I_{oD}/I_{oM} ne dépend pas, à première vue, de façon simple de la température. Néanmoins BIRKS et coll. [72] supposent, ce qui a été vérifié dans certains cas [72,79], qu'à basse température, k_2 et k''_{iD} doivent devenir négligeables devant $k_{fD} + k'_{iD}$, ce qui conduit à l'équation simplifiée :

$$\frac{I_{oD}}{I_{oM}} = \frac{K'}{K} \cdot \frac{k_{fD} \cdot k_1^\circ}{k_{fM}(k_{fD}+k'_{iD})} \exp\ (-W_1/kT) \qquad (19)$$

alors qu'à température élevée, la constante k_2 deviendrait grande devant k_{fD} et k_{iD} ; on en déduit :

$$\frac{I_{oD}}{I_{oM}} = \frac{K'}{K} \cdot \frac{k_{fD}}{k_{fM}} \cdot \frac{k_1^\circ}{k_2^\circ} \exp\ (B/kT) \qquad (20)$$

B étant l'énergie de liaison des excimères, égale à la diffé-

rence ($W_2 - W_1$) entre les énergies d'activation pour la dissociation et la formation de ceux-ci(*).

Il apparaît donc que, si l'on néglige en première approximation la variation de k_{fD} et des facteurs de fréquence devant celle des termes exponentiels, l'étude de l'effet de la température sur les intensités de fluorescence dans les bandes M et D devrait permettre de déterminer :

- à température élevée, l'énergie de liaison B des excimères

- à basse température, l'énergie d'activation W_1 pour la formation.

4) Influence de la température sur les constantes de temps de déclin

En l'absence d'inhibiteur, la relation (14) devient :

$$\frac{1}{\tau_{o1}, \tau_{o2}} = k_M \cdot k_D - k_1 \cdot k_2 \qquad (14')$$

Cette expression est trop complexe pour qu'on puisse discuter des variations des constantes de temps en fonction de la température. Par contre, en divisant membre à membre les relations

---

(*) C'est sur cette dernière relation qu'est basée la détermination de B dans le cas de l'éthylbenzène.

(10') et (14'), on obtient :

$$\frac{I_{oM}}{\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}} = K \cdot k_{fM} \cdot k_D$$

$$= K.k_{fM}(k_{fD}+k'_{iD}+k^{\circ}_{iD} \exp(-W_{iD}/kT)+k^{\circ}_2 \exp(-W_2/kT)) \quad (21)$$

de même, les équations (11') et (14') conduisent à :

$$\frac{I_{oD}}{\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}} = K' \cdot k_{fD} \cdot k^{\circ}_1 \exp(-W_1/kT) \quad (22)$$

Si le schéma cinétique proposé est valable dans le cas du polystyrène, les deux quantités $I/\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}$ doivent augmenter avec la température.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

1) Intensité de fluorescence. Influence du tétrachlorure de carbone

Toutes les expériences en présence de tétrachlorure de carbone ont été effectuées à température ambiante dans les trois solvants déjà signalés. La figure 14 (voir début de ce chapitre) montre les spectres de fluorescence obtenus en l'absence d'inhibiteur : l'émission de la bande M est environ trente fois plus faible que celle correspondant à la luminescence de l'éthylbenzène dilué, ce rapport dépendant quelque peu du solvant utilisé, résultat en accord avec ceux de HIRAYAMA [23].

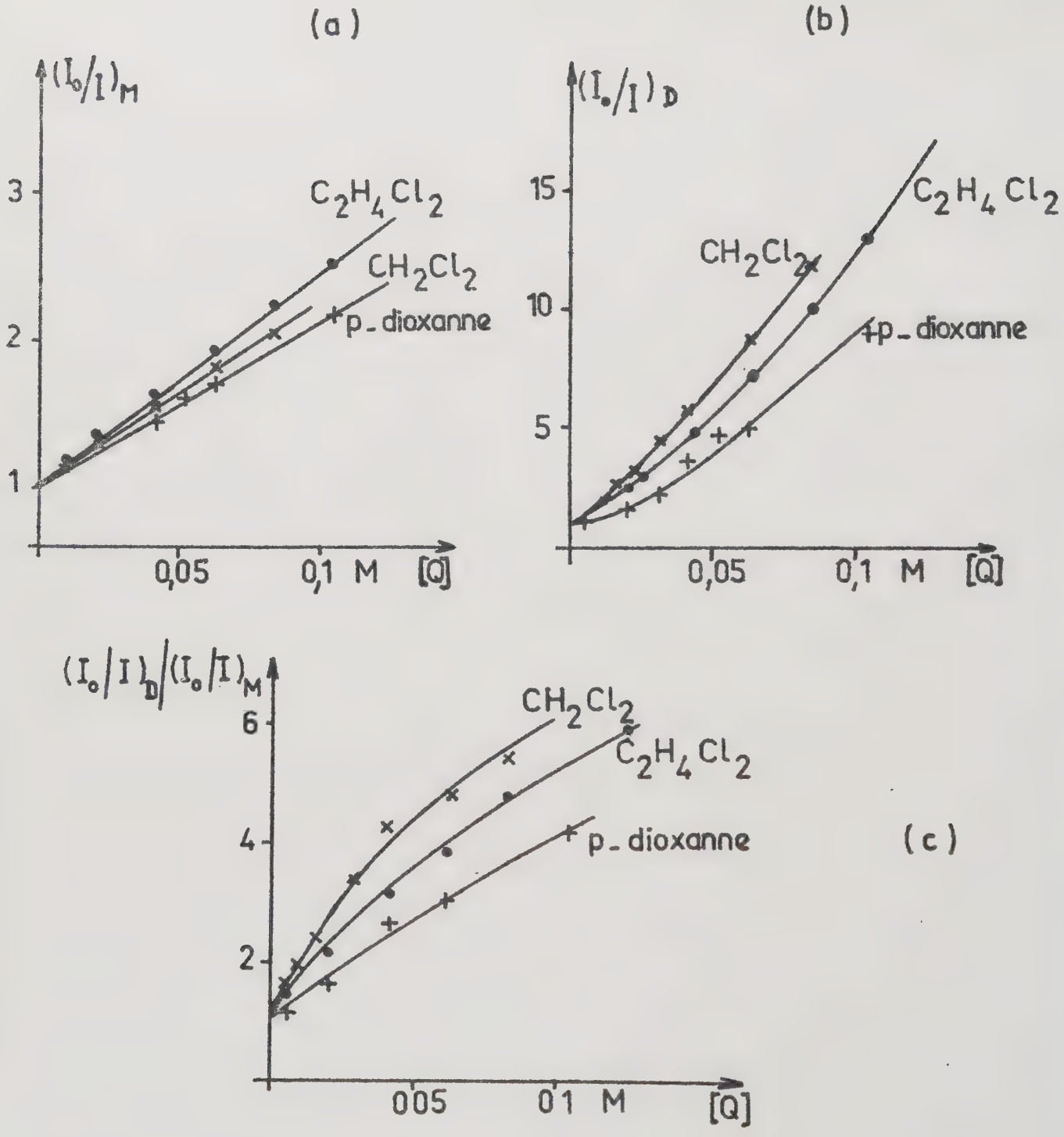


FIGURE 15 Influence de la concentration [Q] en CCl_4 sur les rapports $(I_o/I)_M$, $(I_o/I)_D$ et $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ relatifs au polystyrène en solution dans différents solvants

L'influence de la teneur [Q] en tétrachlorure de carbone sur les intensités I_M et I_D ainsi que sur le rapport de ces deux grandeurs est indiquée sur la figure 15. On constate en premier lieu (figure 15a) que la quantité $(I_o/I)_M$ dépend linéairement de la concentration [Q]. Si l'on considère l'expression

$$(\frac{I_o}{I})_M = \frac{k_D}{k_M.k_D-k_1k_2} (k_M + k_{qM}[Q] - \frac{k_1.k_2}{k_D+k_{qD}[Q]}) \qquad (15)$$

établie précédemment, on voit que pour rendre compte des résultats expérimentaux, il faut admettre

- soit que $k_{qD}[Q] \ll k_D$ dans tout le domaine de concentration étudié,

- soit que le terme $k_1.k_2/(k_D+k_{qD}[Q])$ est négligeable devant k_M (*).

Dans la première éventualité, le rapport

$$(\frac{I_o}{I})_D/(\frac{I_o}{I})_M = 1 + \frac{k_{qD}}{k_D}[Q] \qquad (17)$$

(*) Rappelons que la différence $k_M.k_D-k_1.k_2$ est toujours positive, puisque par définition (relations (8) et (9)) les paramètres k_M et k_D contiennent respectivement les constantes de vitesse k_1 et k_2.

T A B L E A U IV

Inhibition de la fluorescence des solutions de polystyrène par le tétrachlorure de carbone

Solvant	$\tau_{o1}=\tau_M$ (10^{-9}s)	$\tau_{o2}=\tau_D$ (10^{-9}s)	$\tau_M k_{qM}$(a) (M^{-1})	$\tau_D k_{qD}$(b) (M^{-1})	k_{qD} (b) ($10^{-9} M^{-1} s^{-1}$)
CH_2Cl_2	< 1	15,5	12,5	103	6,65
$C_2H_4Cl_2$	1,85	17,5	14,8	72	4,1
p-Dioxanne	< 1	22	11,3	35	1,6

(a) : valeur tirée de la variation de $(I_o/I)_M$ avec [Q]

(b) : valeur déduite des mesures de constantes de temps.

devrait rester constant et égal à l'unité quel que soit [Q]. La figure 15 c montrant que tel n'est de loin pas le cas, nous avons été amenés à rejeter cette première hypothèse et à ne conserver que la seconde. Pour que celle-ci soit réalisée même aux très faibles teneurs en CCl_4, il faut et il suffit que l'inégalité

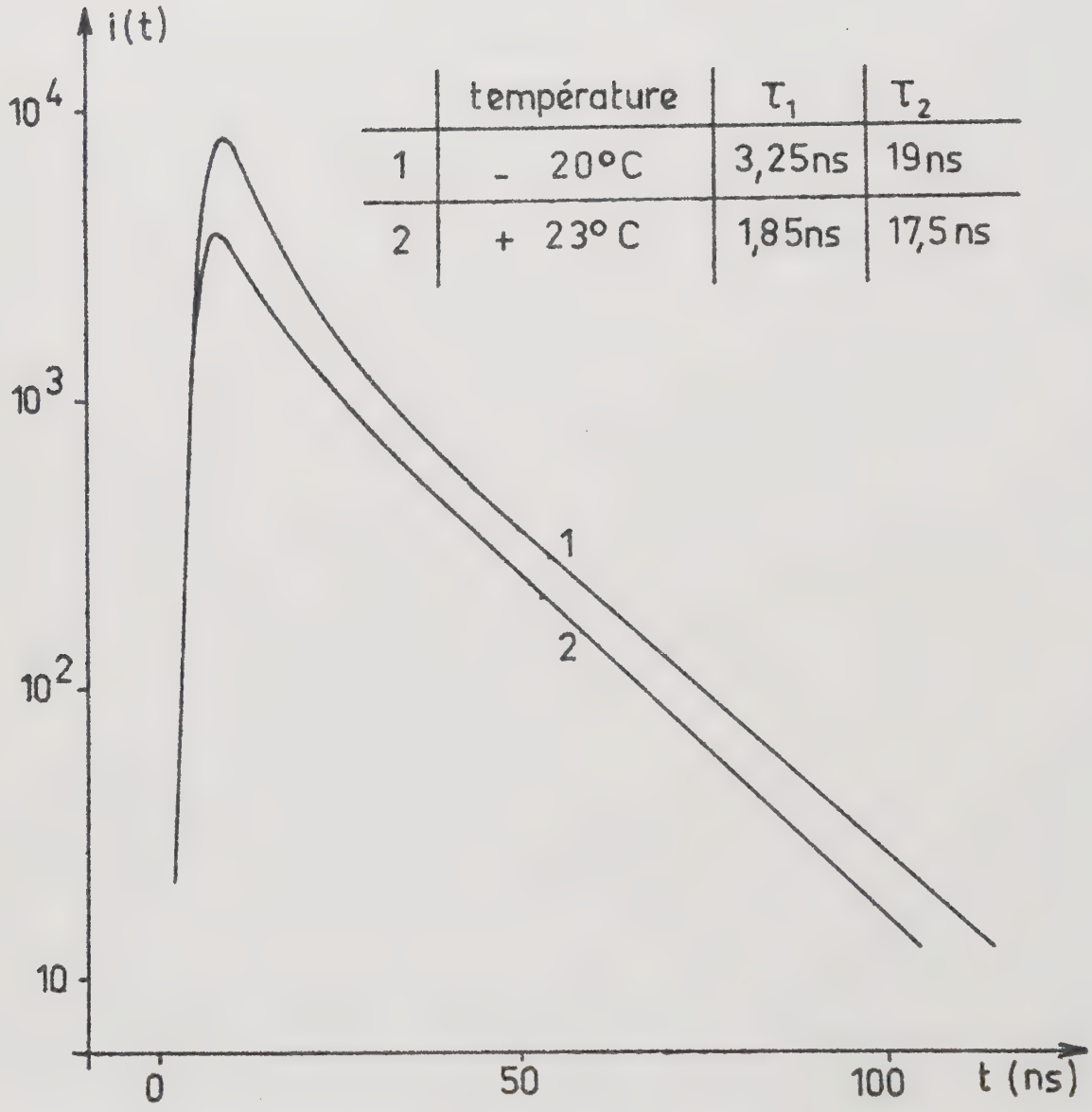
$$k_1 \cdot k_2 \ll k_M \cdot k_D \qquad (23)$$

soit vérifiée. L'équation (15) devient alors :

$$(I_o/I)_M = 1 + \frac{k_{qM}}{k_M}[Q] = 1 + \tau_M \cdot k_{qM}[Q] \qquad (24)$$

et la pente de la courbe représentative de la variation de $(I_o/I)_M$ en fonction de [Q] est égale au produit $\tau_M \cdot k_{qM}$, dont les valeurs déduites de nos expériences sont indiquées dans le tableau IV.

En ce qui concerne les données expérimentales relatives au rapport $(I_o/I)_D$ (figure 15b), il est difficile de dire à première vue si elles peuvent être décrites ou non par la relation (16), aussi considérerons nous plutôt la valeur du rapport $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ qui s'en déduit. Il semble d'après la courbe représentée sur la figure 15c que, même en



	température	τ_1	τ_2
1	- 20°C	3,25ns	19ns
2	+ 23° C	1,85ns	17,5 ns

FIGURE 16 Décroissance dans le temps de la luminescence globale du polystyrène en solution dans le 1.2 dichloréthane

tenant compte des imprécisions des mesures, on ne puisse interpréter, dans le cadre du mécanisme proposé(*), les résultats obtenus notamment dans le cas de solutions dans le dichloréthane et le dichlorométhane, puisque la relation (17) prévoit une variation linéaire. La forme de la courbe expérimentale pourrait s'expliquer en admettant qu'une certaine proportion des segments excités donnant naissance aux excimères ne sont pas soumis à l'influence du tétrachlorure de carbone. Dans ce cas, en effet, la quantité $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ serait inférieure à celle prévue par (17), l'écart étant d'autant plus important que la concentration en inhibiteur est élevée. Nous reviendrons sur cette hypothèse au chapitre suivant.

2) Constantes de temps de déclin de la fluorescence du polystyrène. Influence du tétrachlorure de carbone

Le schéma cinétique prévoyait, pour la décroissance de l'intensité de fluorescence globale, une courbe décrite par une somme de deux exponentielles. La figure 16 montre que ceci est bien vérifié. En l'absence d'inhibiteur, la constante

---

(*) La forme des courbes obtenues pourrait être due à une distribution non homogène des molécules de tétrachlorure de carbone dans les solutions de polystyrène. Cependant, dans cette hypothèse, la variation de la durée de vie τ_D des excimères avec [Q], ne devrait pas obéir à la loi de Stern-Volmer. Or nous verrons plus loin que cette loi est vérifiée.

de temps la plus longue τ_{o2} est comprise entre 15 et 22 ns, suivant la nature du solvant (tableau IV), la plus courte τ_{o1}, égale à 1,85 ns dans le dichloréthane, n'a pu être déterminée dans les autres cas en raison de sa trop faible valeur ($\tau_{o1} < 1$ ns). Notons que, si l'on tient compte de l'inégalité $k_1 . k_2 \ll k_M . k_D$ établie précédemment, l'expression des constantes de temps déduite du schéma cinétique (relation (13)) se simplifie notablement puisque, pour [Q] = 0, elle se réduit à :

$$\frac{1}{(\tau_o)_{1 \text{ ou } 2}} = \frac{1}{2}\left[(k_M+k_D) \pm (k_M-k_D)\right] = \frac{1}{\tau_M} \text{ ou } \frac{1}{\tau_D}$$

Pour lever l'incertitude, il suffit de considérer que le segment excité M^* est soumis aux mêmes processus de désactivation spontanée que la molécule d'éthylbenzène E^*, mais qu'il donne lieu, de plus, à une formation importante d'excimères. On doit donc avoir $\tau_M < \tau_E$. La comparaison des valeurs de τ_{o1} et τ_{o2} (tableau IV) à celles de τ_E (tableau II) indique qu'il faut identifier τ_{o1} à la durée de vie τ_M du motif élémentaire M^* et τ_{o2} à celle τ_D du dimère.

Remarquons que τ_M étant nettement inférieur à τ_E, la principale cause de désexcitation de M^* est la réaction de dimérisation, ce qui signifie que k_1 est peu différent de k_M.

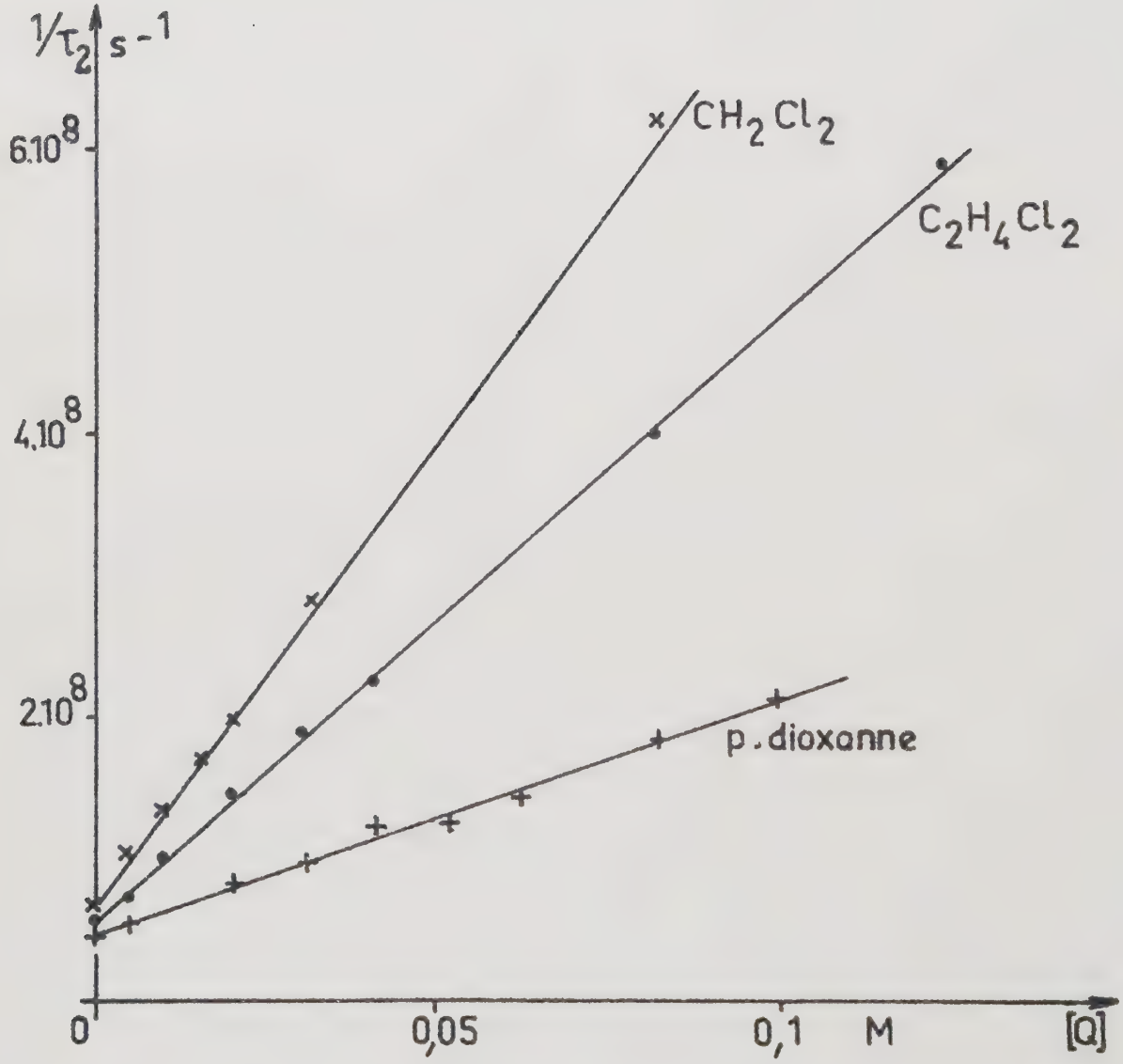


FIGURE 17 Variation de la constante de temps longue τ_2 du polystyrène en solution en fonction de la concentration en CCl_4

L'inégalité (23) se ramène alors à $k_2 \ll k_D$, ce qui signifie que la dissociation des excimères est peu probable, ce qu'avaient déjà suggéré VALA et coll.[2].

La présence d'inhibiteur ayant pour effet de réduire la vie moyenne des espèces excitées, nous n'avons pu étudier expérimentalement que la variation de la constante de temps la plus longue τ_2. D'après les considérations précédentes, celle-ci doit être donnée par :

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{o2}} + k_{qD}[Q] = \frac{1}{\tau_D} + k_{qD}[Q]$$

La figure 17 montre qu'on observe bien la variation linéaire attendue (ce qui confirme la validité de l'inégalité $k_1.k_2 \ll k_M.k_D$). Nous avons pu ainsi déterminer, pour chaque solvant, la constante cinétique k_{qD} de la désactivation de l'excimère induite par le tétrachlorure de carbone. Les valeurs numériques sont indiquées dans le tableau IV.

Notons ici, en ce qui concerne la valeur de τ_M que si les probabilités de désexcitation radiative de l'éthylbenzène (k_{fE}) et du segment (k_{fM}) sont égales - ce qu'il est logique d'admettre puisque les deux spectres d'absorption sont identiques - on devrait avoir, dans les mêmes conditions de mesure :

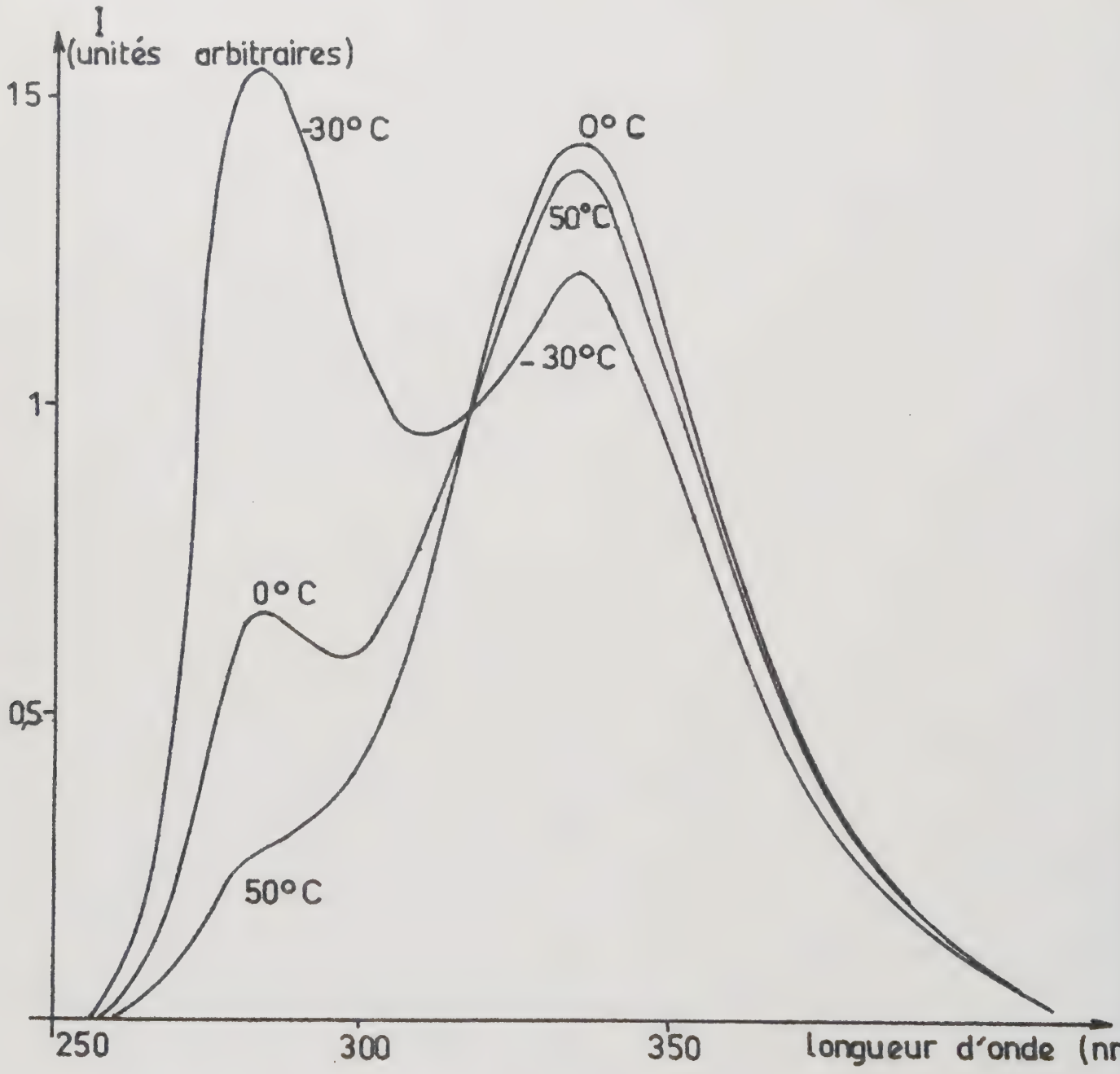


FIGURE 18 Spectres de fluorescence du polystyrène en solution dégazée dans le dichloréthane (spectres non corrigés)

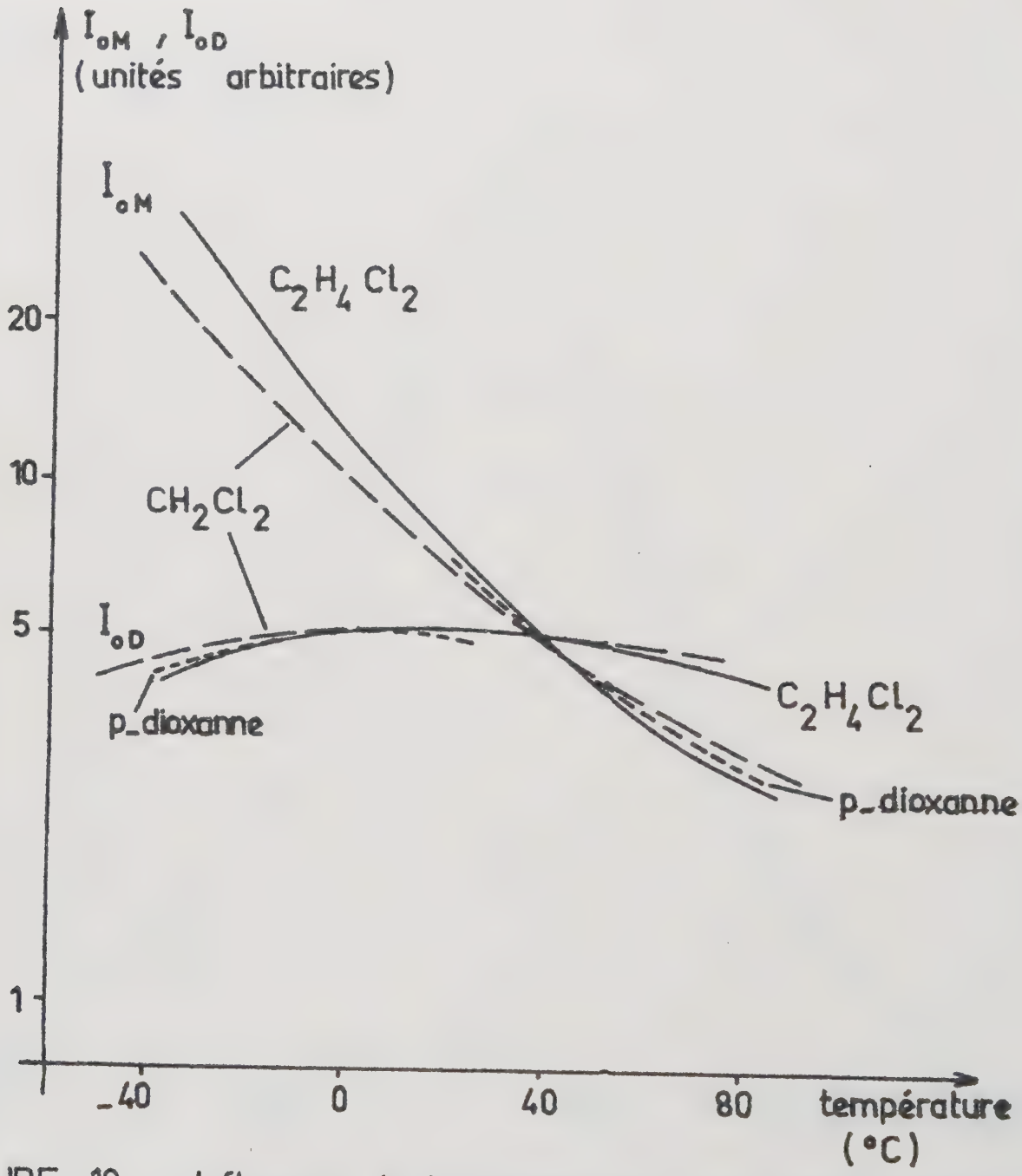


FIGURE 19 Influence de la température sur les intensités de fluorescence émises dans les bandes M et D par le polystyrène en solution (courbes normalisées à 40°C)

$$k_{fM} = K \cdot \frac{I_{oM}}{\tau_M} = K \cdot \frac{I_{oE}}{\tau_E} \quad ,$$

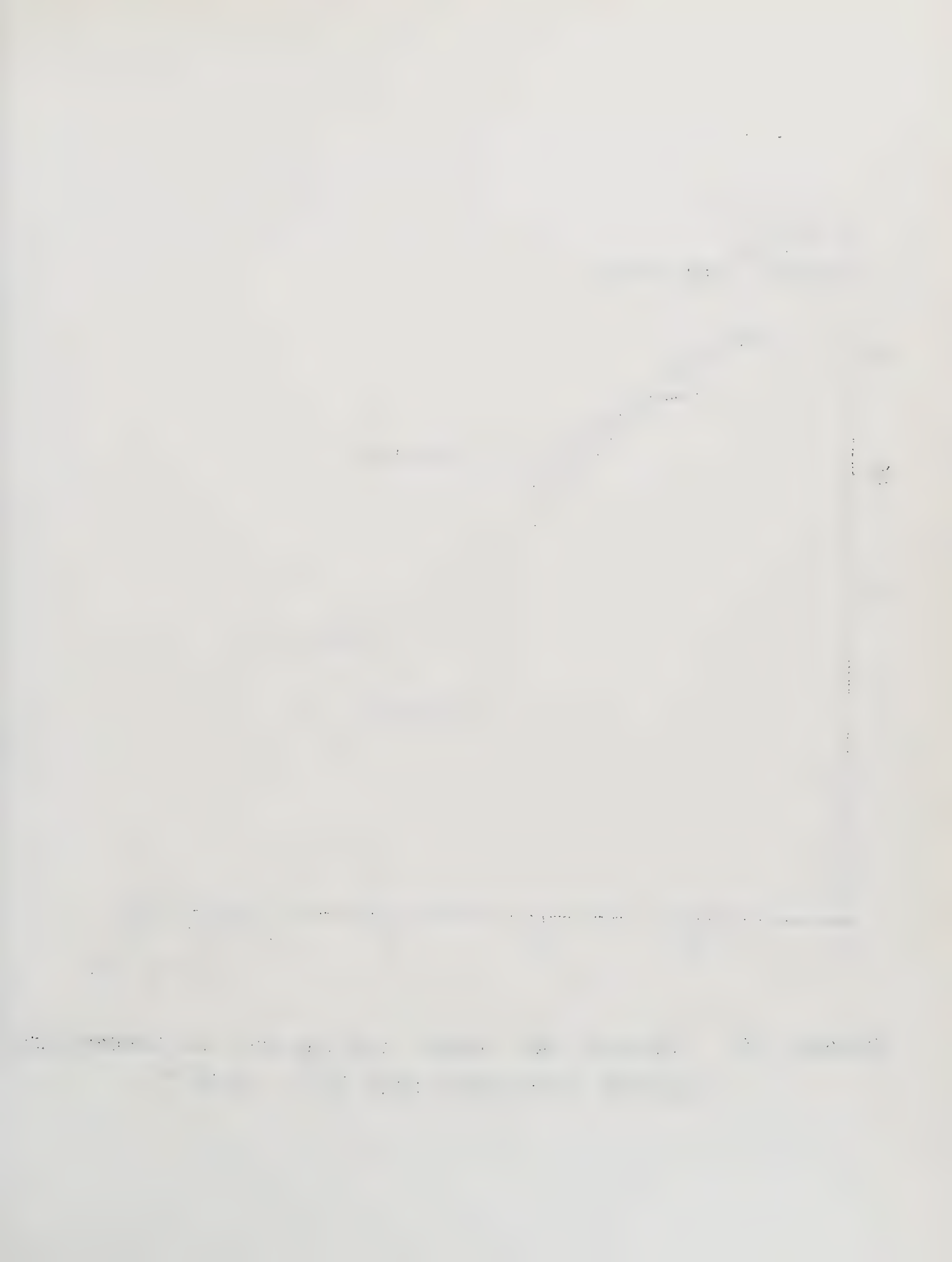
soit $$\frac{I_{oM}/\tau_M}{I_{oE}/\tau_E} = 1$$

Or cette égalité n'est pas vérifiée puisque l'on obtient, pour ce dernier rapport, une valeur de 0,3 dans le cas d'une solution dans le dichloréthane, seul solvant dans lequel la durée de vie τ_M a pu être mesurée à température ambiante.

Cette anomalie, jointe à celle relative à la variation du rapport $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ en fonction de la teneur en CCl_4 (figure 15c), conduit à mettre en doute l'entière validité du schéma cinétique.

3) Influence de la température sur les intensités de fluorescence

On a représenté sur la figure 18 quelques spectres de fluorescence obtenus à diverses températures, et sur la figure 19 la variation des intensités émises dans les bandes M et D. On remarque que lorsqu'on refroidit la solution, l'émission du monomère (I_{oM}) augmente rapidement alors que celle des excimères varie très peu. Le fait, notamment, que I_{oD} est presque constant, amène à penser que les excimères intramoléculaires du polystyrène sont



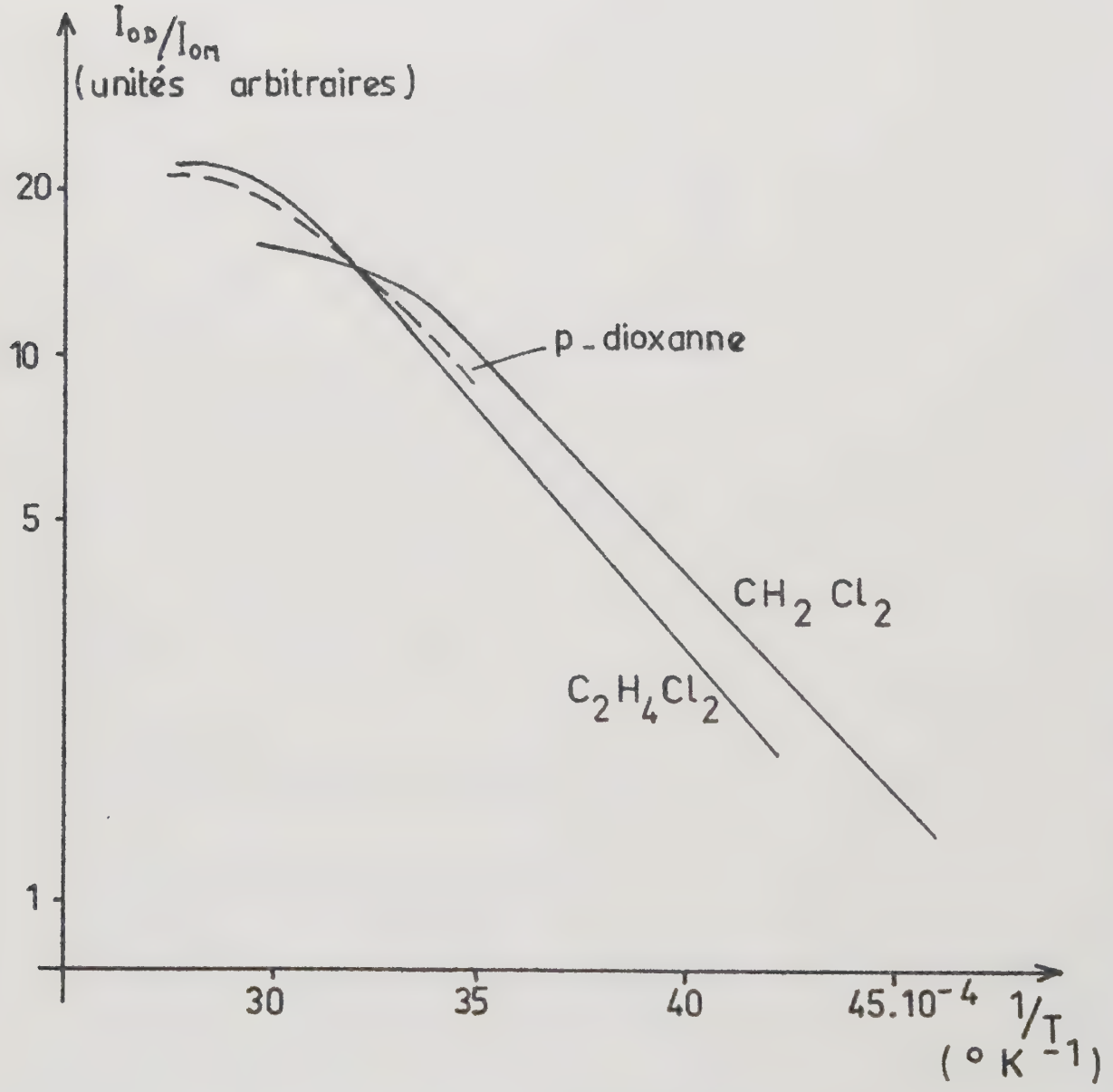


FIGURE 20 Variation du rapport I_{oD}/I_{oM} avec la température (courbes normalisées pour $1/T = 32.10^{-4}$)

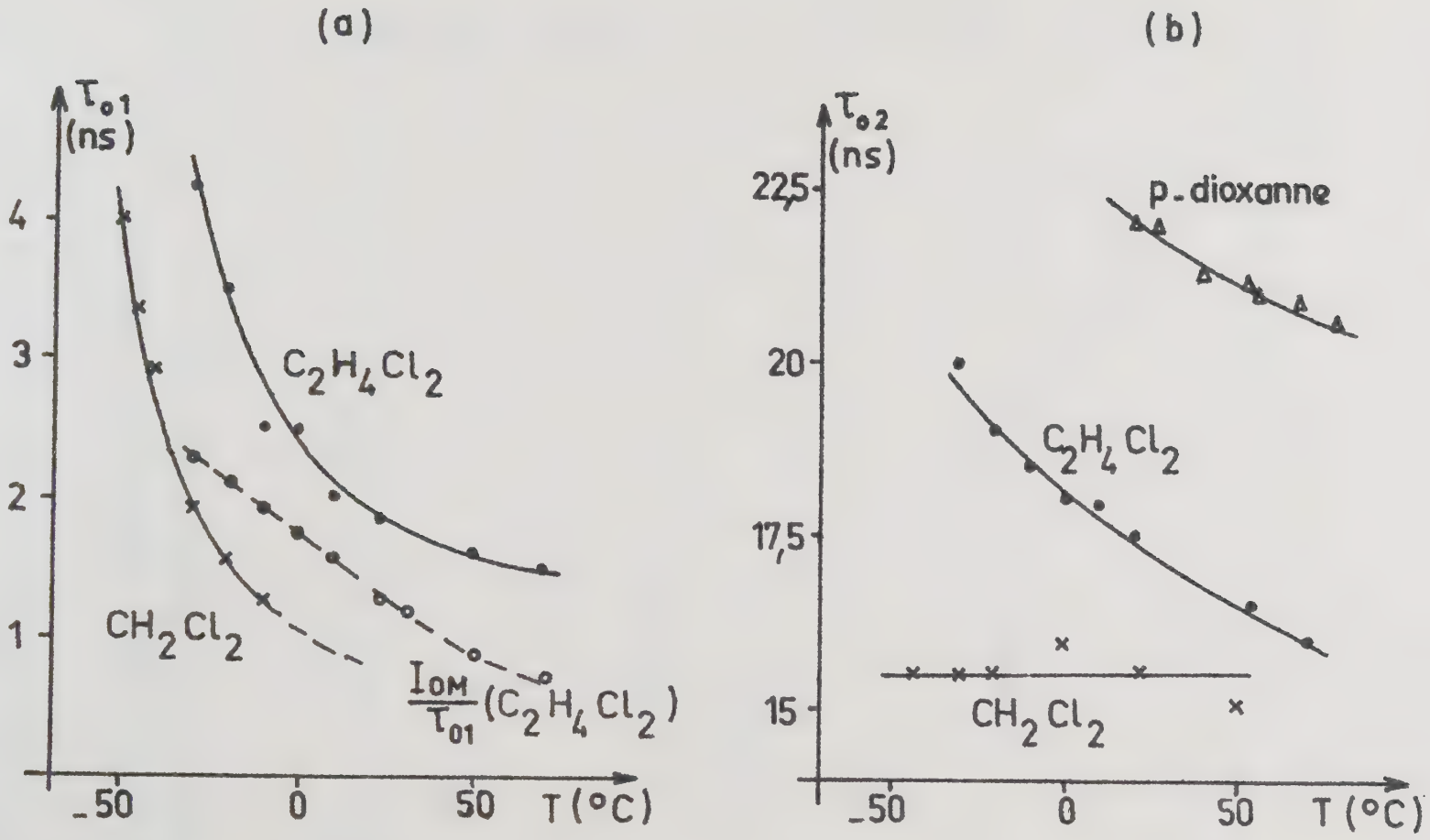


FIGURE 21 Variation des constantes de temps τ_{o1} et τ_{o2} du polystyrène en solution en fonction de la température

——— Variation de I_{oM}/τ_{o1} avec la température dans le cas d'une solution dans le dichloréthane

beaucoup plus stables que ceux qui se forment dans les solutions ordinaires et notamment dans l'éthylbenzène, et donc peu sujets à la dissociation, du moins dans le domaine des températures étudiées

Cette conclusion, à laquelle avait déjà conduit l'étude de l'effet inhibiteur du tétrachlorure de carbone et la mesure des durées de vie, se trouve encore confirmée si l'on examine la figure 20 où l'on a porté les valeurs du rapport I_{oD}/I_{oM} en fonction de 1/T. En effet, le schéma cinétique prévoit une courbe présentant tout d'abord une partie croissante, pourvu que la dissociation des excimères soit importante à température élevée (relation 20). Cette condition n'est pas réalisée dans le cas des solutions de polystyrène étudiées puisque cette partie n'apparaît pas sur le graphique (ce qui d'ailleurs rend impossible la détermination de l'énergie de liaison B des excimères) et que la variation obtenue pour I_{oD}/I_{oM} correspond plutôt à celle attendue si la dissociation est négligeable (relation 19).

4) Influence de la température sur les constantes de temps de déclin

L'effet de la température sur les deux constantes de temps caractérisant le déclin de la fluorescence est indiqué sur la figure 21 ; la plus courte τ_{o1} a pu être mesurée dans tout l'intervalle exploré (- 30° à + 70°C) avec le dichloréthane, et

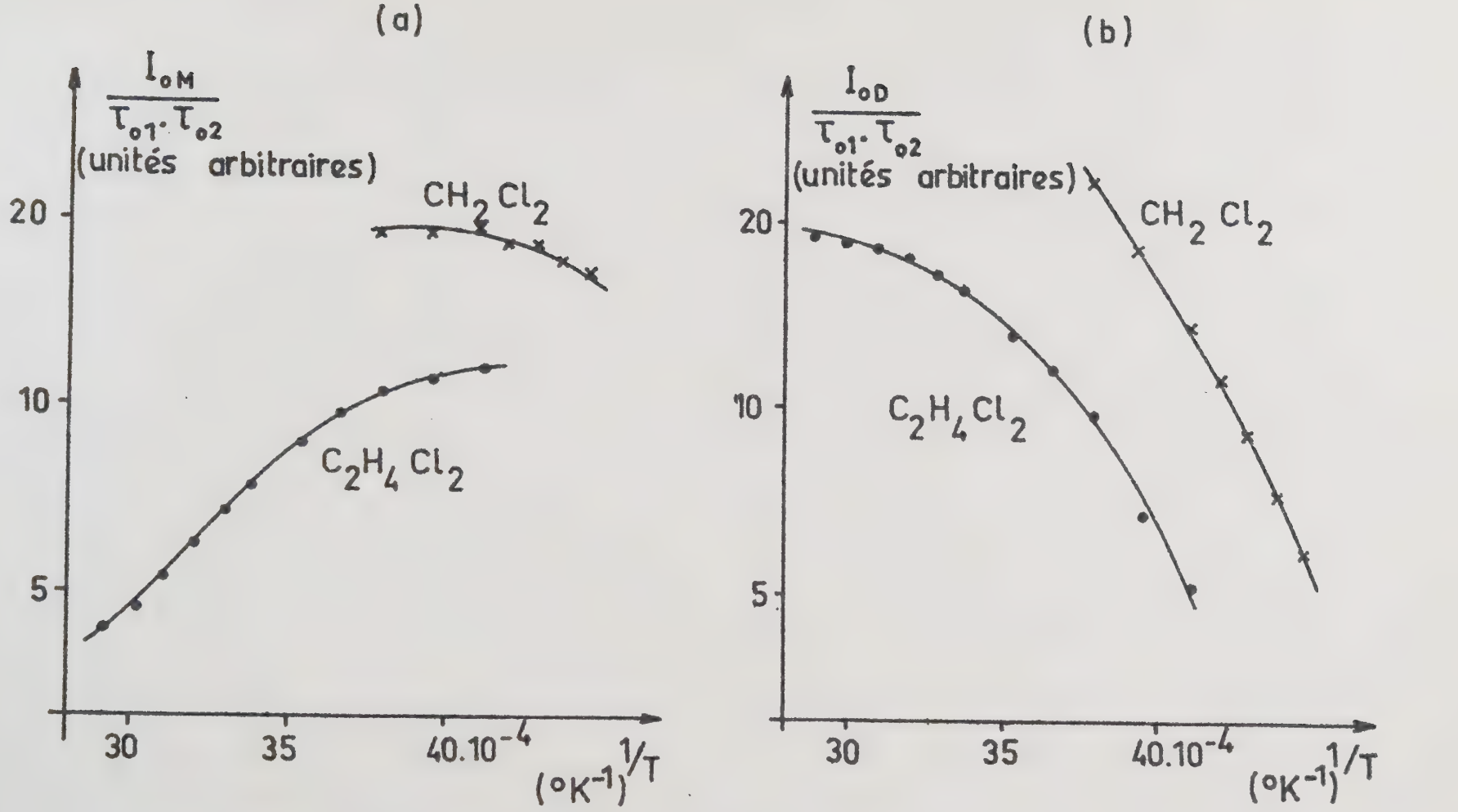


FIGURE 22 Variation avec la température des quantités $\frac{I_{oM}}{\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}}$ et $\frac{I_{oD}}{\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}}$ relatives aux solutions de polystyrène

en-dessous de 0°C seulement avec le dichlorométhane.

On remarque tout d'abord (figure 21 b) que la constante lente τ_{O2}, identifiée à la durée de vie τ_D de l'excimère, varie peu avec la température, ce qui est en bon accord avec les déductions précédentes sur la faible dissociation des dimères.

La constante τ_{O1}, assimilable à la durée de vie τ_M du segment M*, augmente par contre rapidement lorsqu'on refroidit la solution. Cette variation est bien, qualitativement, de même sens que celle de l'intensité de fluorescence dans la bande M ; cependant le rapport $\frac{I_{oM}}{\tau_M} = k_{fM}$ (établi avec l' inégalité $k_1 k_2 \ll k_M \cdot k_D$) devrait être indépendant de la température, comme ceci avait été constaté dans le cas de l'éthylbenzène (figure 6 du chapitre I). On voit sur la figure 21a, que cette relation n'est pas vérifiée ici, ce qui est sans doute à rapprocher du fait (signalé ci-dessus) qu'à température ambiante les quantités I_{oM}/I_{oE} et τ_M/τ_E ont des valeurs différentes.

Le défaut du schéma cinétique, manifeste sur ce point, apparaît également sur la figure 22 qui présente les variations, en fonction de 1/T, des rapports $I_{oM}/\tau_{O1} \cdot \tau_{O2}$ et $I_{oD}/\tau_{O1} \cdot \tau_{O2}$. Les relations (21) et (22), obtenues en l'absence de toute hypothèse sur les importances relatives des différentes constantes

de vitesse, prévoient en effet pour la première grandeur une augmentation avec la température et pour la seconde une décroissance exponentielle en fonction de 1/T. Les résultats expérimentaux - spécialement celui relatif à $I_{oM}/\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}$ - sont en désaccord avec ces déductions. En ce qui concerne $I_{oD}/\tau_{o1}\cdot\tau_{o2}$, la divergence observée ne peut être attribuée à une variation de k_{fD} qui, si elle existe, doit au contraire se traduire par une déviation en sens opposé, k_{fD} augmentant si 1/T diminue.

De cette étude cinétique de la luminescence du polystyrène en solution se dégagent les principaux points suivants :

- les excimères intramoléculaires du polystyrène ont une stabilité nettement supérieure à celle des excimères qui se forment entre deux molécules libres : leur dissociation peut être considérée comme un phénomène négligeable.

- de nombreuses constatations expérimentales ne peuvent être interprétées à l'aide du schéma cinétique valable pour des dimères intermoléculaires. Citons, entre autres, la variation du rapport $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ avec la concentration en tétrachlorure de carbone et le fait que, en passant de l'éthylbenzène au motif élémentaire de la macromolécule, l'intensité de fluorescence du chromophore ne varie pas dans le même rapport que la

durée de vie. Ces résultats, de même que l'influence de la température sur la quantité I_{oM}/τ_M , suggèrent que les réactions envisagées jusqu'à présent ne sont sans doute pas les seules à intervenir, ce qui nous a amenés à reconsidérer dans le chapitre suivant le mécanisme de formation des excimères.

C H A P I T R E III

ORIGINE DES EXCIMERES DANS LE POLYSTYRENE

L'étude cinétique précédente a notamment montré que la formation d'excimères semblait n'être que partiellement en compétition avec les autres modes de désactivation du chromophore (effet du tétrachlorure de carbone sur le rapport des intensités de fluorescence) et que, d'autre part, l'intensité d'émission d'un segment M^* était anormalement faible, compte tenu de la durée de vie moyenne τ_M de celui-ci. Il est intéressant de remarquer que ces deux résultats s'expliquent si l'on admet que les excimères peuvent résulter d'une interaction quasi-instantanée entre segments voisins. Dans cette hypothèse, en effet, la disparition des monomères excités soumis à ce processus est trop rapide pour pouvoir être observée expérimentalement et la diminution de l'intensité de fluorescence dans la bande M ne s'accompagne d'aucune réduction mesurable de la durée moyenne τ_M de l'émission (laquelle n'est alors due qu'aux

segments "isolés") ; de plus la vitesse de formation des excimères ainsi créés est trop grande pour que l'addition de tétrachlorure de carbone puisse affecter notablement cette phase initiale de la dimérisation.

Des phénomènes analogues, dits "statiques" car ils ne perturbent apparemment pas la cinétique des réactions, ont déjà été invoqués, lors de l'étude de certains systèmes luminescents, notamment pour rendre compte de la diminution du rendement quantique de fluorescence, que l'on constate parfois, sans qu'il y ait variation appréciable de la durée de vie du premier niveau excité [29]. Dans le cas du polystyrène, l'interaction statique pourrait avoir lieu lorsque la disposition de deux segments, au moment de l'excitation de l'un d'eux, est favorable à la formation d'excimères (plans moléculaires parallèles, distance d'environ 3,5 Å) : la dimérisation ne nécessitant aucun réarrangement préalable, serait alors immédiate. Tout se passerait donc comme si l'on était en présence de dimères "préformés", que nous désignerons dans la suite par (MM), pouvant être excités directement.

Avant de discuter plus avant de la justification d'une telle hypothèse, nous examinerons si l'introduction de celle-ci dans le schéma cinétique usuel permet une meilleure

interprétation des résultats expérimentaux relatifs aux solutions de polystyrène. Nous analyserons ensuite la possibilité d'une migration de l'énergie d'excitation le long des chaînes macromoléculaires, en tenant compte de l'influence des excimères, préformés ou non, et nous considérerons enfin le cas du polystyrène solide.

I. ANALYSE D'UN SCHEMA CINETIQUE TENANT COMPTE DE L'EXISTENCE DE DIMERES PREFORMES

En admettant qu'une préformation de dimères puisse expliquer, qualitativement du moins, certaines anomalies constatées précédemment, il convient cependant de remarquer que tous les excimères ne sont certainement pas créés instantanément. Dans ce cas, en effet, on serait en présence de deux espèces excitées M^* et D^* totalement indépendantes : le rapport $(I_o/I)_D$ devrait alors suivre une loi de Stern-Volmer c'est-à-dire varier linéairement avec la concentration en inhibiteur, et la durée de vie τ_M du segment être identique à celle de l'éthylbenzène dilué dans le même solvant. Comme ceci n'est pas réalisé, on doit également envisager une formation d'excimères à partir de M^*, au cours d'un processus plus lent, en compétition avec les autres modes de désexcitation du segment (formation différée). Le schéma cinétique (tableau III) reste

donc valable à condition de lui adjoindre la réaction d'excitation "directe" d'excimères :

$$(MM) \rightsquigarrow D^*$$

Si ω_1 est la probabilité pour qu'un maillon élémentaire ne soit soumis à aucune interaction "statique" (une telle espèce sera appelée segment "isolé" ou "indépendant") et ω_2 celle pour qu'il subisse une telle interaction ($\omega_1+\omega_2 = 1$), et si de plus on admet que cette dernière conduit exclusivement à la formation instantanée d'un excimère fluorescent D^* , ω_1 et ω_2 représenteront également les concentrations relatives des espèces M^* et D^* obtenues par excitation directe(*).

En ce qui concerne le schéma cinétique, les réactions considérées précédemment restent inchangées à l'exception de celle concernant la création différée d'excimères à partir de M^*. Il faut en effet envisager les deux possibilités suivantes :

$$M^* + M \xrightarrow{k'_1} D^*$$

$$M^* + (MM) \xrightarrow{k''_1} M + D^*$$

(*) On pourrait, en effet, convevoir - bien que la justification théorique d'une telle hypothèse ne soit pas évidente - que l'interaction statique puisse également donner lieu à une désactivation non radiative du segment excité sans formation d'excimère. On devrait alors poser $\omega_2 = \omega'_2 + \omega''_2$ où ω'_2 et ω''_2 sont les probabilités pour que l'interaction statique provoque respectivement la dimérisation et l'extinction.

la seconde correspondant à un transfert d'énergie d'un segment excité à un dimère préformé voisin. La constante de vitesse globale de formation différée des excimères sera alors définie par :

$$k_1 = k_1' + k_1''$$

Nous examinerons maintenant si les expressions obtenues en tenant compte de la préformation des excimères permettent une meilleure interprétation des résultats expérimentaux que celles considérées antérieurement.

1) Influence de la concentration en inhibiteur

La variation, en fonction de [Q], de l'intensité émise par le monomère est donnée par la formule générale suivante :

$$\left(\frac{I_o}{I}\right)_M = \frac{k_2 \cdot \omega_2 + k_D \omega_1}{k_M \cdot k_D - k_1 \cdot k_2} \left(k_M + k_{qM}[Q]\right) \left[\frac{1 - \dfrac{k_1 \cdot k_2}{\left(k_M + k_{qM}[Q]\right)\left(k_D + k_{qD}[Q]\right)}}{\omega_1 + \dfrac{k_2 \cdot \omega_2}{k_D + k_{qD}[Q]}} \right]$$

De même que lors de l'étude effectuée au chapitre précédent, on trouve que pour expliquer la linéarité de la courbe représentative de la variation du rapport $(I_o/I)_M$ (figure 15a),

il faut encore admettre :

$$k_1 \cdot k_2 \ll k_M \cdot k_D \qquad (23)$$

avec, de plus, l'inégalité :

$$k_2 \ll k_D \cdot \frac{\omega_1}{\omega_2} \qquad (25)$$

Soit, si la proportion de dimères préformés n'est pas négligeable :

$$k_2 \ll k_D$$

On retrouve ici deux conclusions du chapitre précédent, à savoir : la dissociation négligeable de l'excimère et le fait que la pente de la droite obtenue donne la valeur du produit $\tau_M k_{qM}$ (tableau IV).

En tenant compte de la condition (25), la variation du rapport $(I_o/I)_D/(I_o/I)_M$ avec la concentration en tétrachlorure de carbone s'écrit :

$$(I_o/I)_D/(I_o/I)_M = \frac{k_M\omega_2+k_1\omega_1}{k_D} \cdot \frac{k_D+k_{qD}[Q]}{k_1\omega_1+(k_M+k_{qM}[Q])\omega_2} \qquad (26)$$

L'asymptote de la courbe représentative de cette fonction a pour ordonnée à l'origine la quantité

$$\frac{(k_M\, w_2 + k_1\, w_1)\, k_D}{k_D\, k_{qM}\, w_2}$$

qui, d'après les indications fournies par la mesure des durées de vie et des rapports $(I_o/I)_M$, doit être nettement supérieure à l'unité (voisine de 10 dans le cas de solutions dans le dichloréthane par exemple). Il semble donc que la courbe expérimentale (figure 15c) puisse être décrite par l'expression (26).

Quant à la loi de déclin de la luminescence, elle reste ici caractérisée par une somme de deux exponentielles, dont les constantes de temps τ_1 et τ_2 sont définies par la même relation (13) que précédemment et peuvent donc être assimilées aux durées de vie des entités M^* et D^*. On a donc encore, l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{o2}} + k_{qD}[Q] = \frac{1}{\tau_D} + k_{qD}[Q]$$

qui rend compte de la droite observée pour la variation de $1/\tau_2$ avec [Q] (figure 17).

2) Influence de la température

L'intensité de fluorescence I_{oM} émise par le monomère en l'absence d'inhibiteur s'écrit, en ne considérant que la fraction w_1 des chromophores excités et en négligeant la contribution des segments provenant de la dissociation des excimères :

$$I_{oM} = K \cdot k_{fM} \cdot \tau_M \cdot \omega_1 \qquad (27)$$

Cette expression explique le fait que la quantité I_{oM}/τ_M varie avec la température car il est logique d'admettre que la proportion ω_1 des segments "isolés" dépend de la mobilité des noyaux phényles qui est accrue par une élévation de température.

L'intensité de fluorescence I_{oD} des excimères est donnée par l'expression :

$$I_{oD} = K' \cdot k_{fD} \, (k_M\omega_2 + k_1\omega_1)\tau_M \cdot \tau_D$$

établie avec l'inégalité (23).

Les constantes de désactivation spontanée du segment excité étant considérées comme identiques à celles de la molécule d'éthylbenzène, on a, en tenant compte de la formation d'excimères :

$$\frac{1}{\tau_M} = k_M = k_E + k_1$$

On en déduit aisément :

$$I_{oD} = K' \, k_{fD} \, (1 - \frac{I_{oM}}{I_{oE}})\tau_D \qquad (28)$$

En utilisant les valeurs de I_{oM} , I_{oE} et τ_D déterminées précédemment, nous avons calculé, à partir de la relation ci-dessus,

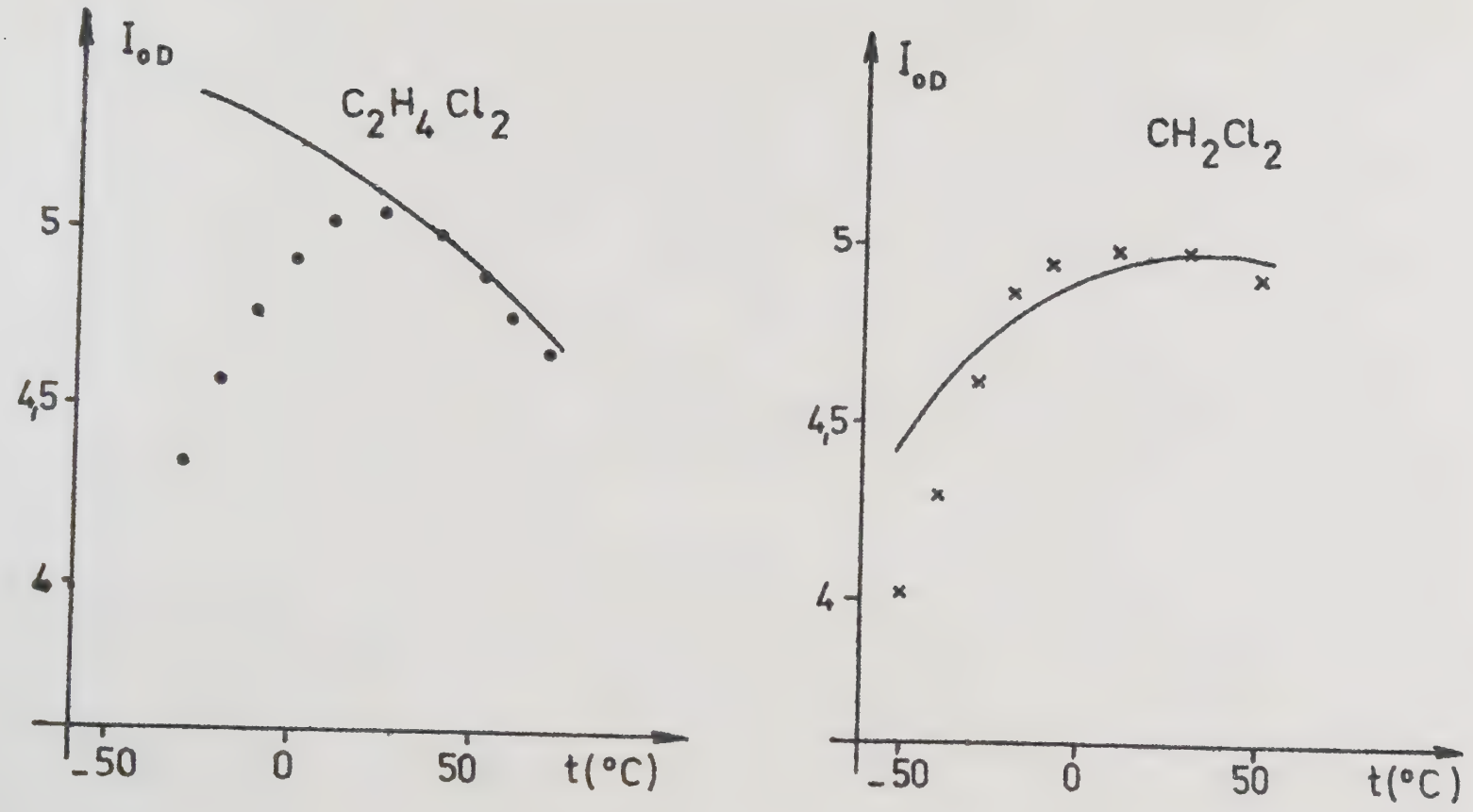


FIGURE 23 Influence de la température sur l'intensité de fluorescence I_{oD} émise par les excimères

—— courbe calculée à l'aide de la relation $I_{oD} = K \left(1 - \frac{I_{oM}}{I_{oE}}\right) \tau_D$

• et × points expérimentaux

(courbes normalisées à 40°C)

la variation de I_{oD} avec la température, en supposant invariable la constante de vitesse k_{fD} de désexcitation radiative des excimères. La figure 23 montre que les courbes calculées ne rendent compte des résultats expérimentaux que dans un certain domaine, le désaccord apparaissant surtout du côté des basses températures notamment dans le cas du polystyrène dissous dans le dichloréthane. Une telle divergence pourrait peut-être s'expliquer par le fait que, pour le calcul de I_{oD} à l'aide de (28), on a, en l'absence d'information sur ce point, assimilé k_{fD} à une constante, alors que ce paramètre doit en réalité diminuer lorsqu'on refroidit les solutions [77-79]. Les valeurs calculées sont donc d'autant plus surestimées que la température est faible. Etant données les nombreuses incertitudes et approximations, les résultats concernant la variation de I_{oD} peuvent être considérés, sinon comme entièrement satisfaisants, du moins comme n'étant pas en contradiction avec le mécanisme envisagé.

II. DISCUSSION

L'étude précédente montre qu'un schéma cinétique faisant intervenir une formation quasi-instantanée d'excimères rend assez bien compte des résultats relatifs au polystyrène en solution. L'interaction immédiate entre un segment excité et l'un de ses voisins pourrait résulter, nous l'avons vu, de la présence

dans la macromolécule de conformations locales (MM) favorables à la dimérisation. Il convient donc d'examiner maintenant si les données dont on dispose sur la structure du polymère permettent effectivement d'envisager l'existence de telles conformations, et si la proportion des dimères préformés peut être évaluée à l'aide de nos résultats.

1) Localisation des dimères préformés

On sait que, dans un bon solvant, si la dilution est suffisante, chaque macromolécule forme une sorte de pelote isolée d'autant plus étendue que la solubilité, c'est-à-dire l'interaction entre les segments de la chaîne et les molécules de solvant, est grande. Quant à la conformation, ou architecture dans l'espace, des monomères engagés dans la chaîne, elle est encore mal connue dans le cas du polystyrène amorphe ou mis en solution. REISS [80] indique qu'en solution, à température ambiante, la variété atactique comporterait de courtes séquences isotactiques ordonnées de conformation hélicoïdale (d'environ une dizaine d'unités). Dans une telle structure (hélice de type 3_1 et de pas 6,65 Å), la distance entre noyaux benzéniques susceptibles d'entrer en interaction serait trop grande pour qu'il puisse y avoir formation d'excimères, laquelle aurait lieu essentiellement dans les parties de la chaîne ayant une structure non hélicoïdale. D'après des travaux plus récents[81], toutefois, les séquences ordonnées du polystyrène atactique seraient

plutôt du type syndiotactique ; l'architecture de celles-ci n'a cependant pas encore été établie. En l'absence de données précises sur la conformation des macromolécules de polystyrène, il semble donc difficile actuellement d'exclure à priori la possibilité d'existence de dimères préformés dans certaines parties de la chaîne.

2) Evaluation du nombre de conformations (MM) à température ambiante

La proportion ω_1 des segments "indépendants" M^* peut être évaluée à partir des mesures d'intensités et de durées de vie, si l'on admet, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, que les probabilités de désexcitation radiative du segment isolé (k_{fM}) et de la molécule d'éthylbenzène (k_{fE}) sont égales. On a en effet :

$$\begin{aligned} I_{oM} &= K\ \omega_1\ k_{fM}\ \tau_M \\ I_{oE} &= K''\ k_{fE}\ \tau_E \end{aligned} \qquad (27)$$

Si les intensités sont mesurées dans les mêmes conditions expérimentales, les facteur K et K" sont égaux, d'où

$$\omega_1 = \frac{I_{oM}}{I_{oE}} \cdot \frac{\tau_E}{\tau_M} \qquad (29)$$

En utilisant les valeurs numériques relatives aux solutions dans le dichloréthane à température ambiante, on trouve

$$\omega_1 = 0,3$$

La fraction w_2 de segments soumis à une interaction statique serait donc de l'ordre de 0,7 dans ce solvant. Ce résultat indique qu'à température ambiante, la proportion w_1 des espèces M serait pratiquement identique à celle des dimères préformés (MM), cette dernière étant égale à $w_2/2$ puisque chaque entité (MM) renferme deux segments. Il est difficile de discuter de la vraisemblance de ces valeurs en raison du manque d'information sur la structure microscopique du polystyrène en solution.

Dans l'étude cinétique précédente, on a admis que l'interaction statique entre segments voisins conduisait exclusivement à la formation d'excimères, ce qui revient à ne considérer que le processus :

$$(MM)^* \rightarrow D^* \qquad (30)$$

et à négliger la réaction :

$$(MM)^* \rightarrow (MM) \qquad (31)$$

qui correspondrait à une extinction statique des segments excités. Nous avons été amenés à faire cette hypothèse, car nous verrons plus loin lors de l'étude des scintillateurs plastiques, que le rendement de transfert d'énergie du polystyrène (à l'état

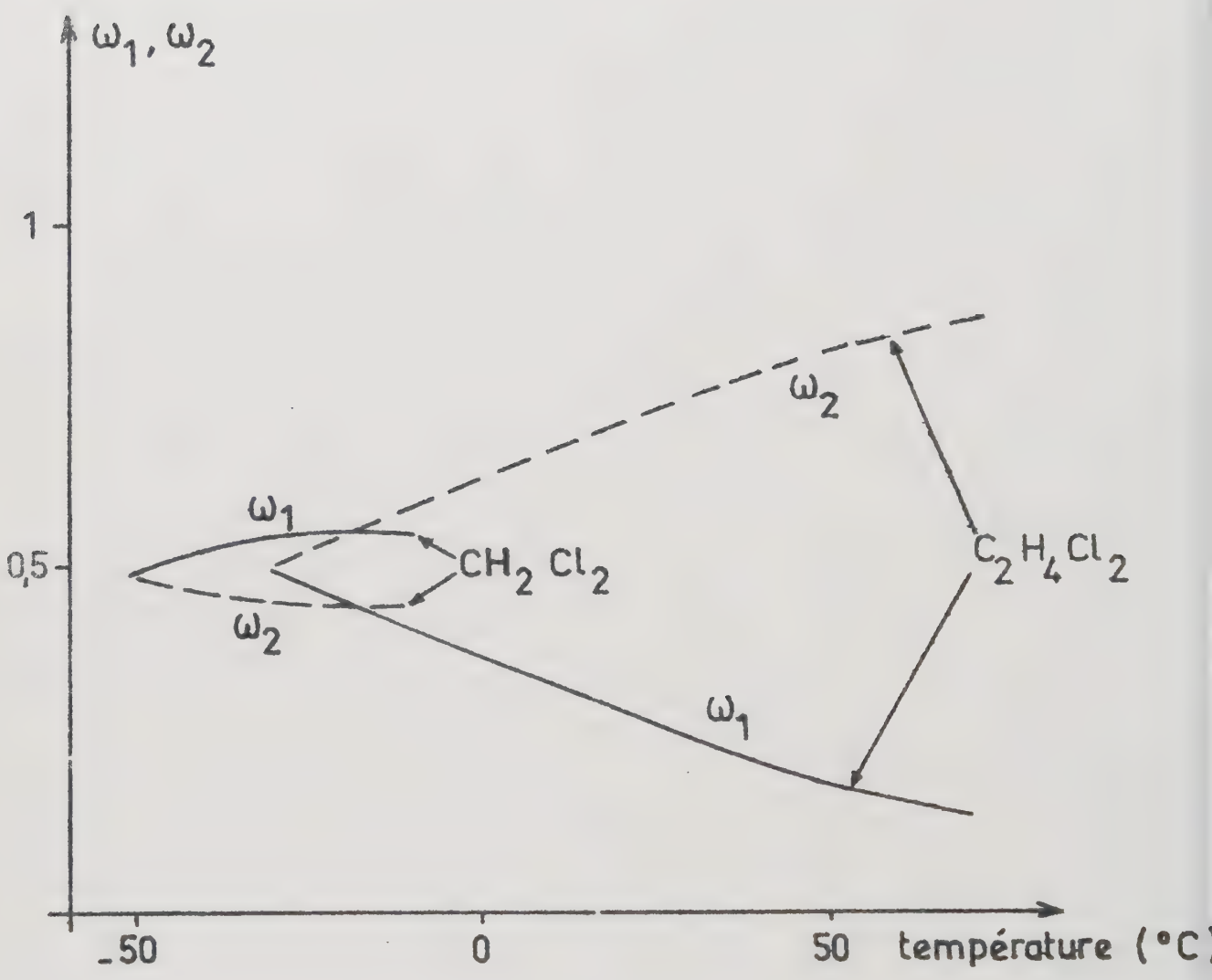


FIGURE 24 Variation, avec la température, des proportions ω_1 et ω_2 de segments respectivement "indépendants" et en conformation (MM) dans le polystyrène en solution

solide, il est vrai, dans ce cas) à un soluté fluorescent, devient voisin de l'unité aux concentrations élevées. Or le transfert ne pourrait pas être total si la dégradation initiale et instantanée de l'énergie d'excitation prévue par la relation (31) intervenait.

3) Influence de la température

Sur la figure 24, on a représenté la variation, en fonction de la température, de la fraction ω_1 de segments indépendants, calculée à l'aide de la relation (29), ainsi que celle de la fraction $\omega_2 = 1 - \omega_1$ qui s'en déduit. Dans le dichlorométhane, les résultats sont limités à l'intervalle -50°C à -10°C, le seul dans lequel on a mesuré les constantes de temps τ_1 qui deviennent ensuite trop faibles pour pouvoir être déterminées à l'aide du dispositif expérimental utilisé.

Les courbes relatives au dichloréthane, solvant dans lequel on a pu effectuer l'étude la plus complète, font apparaître une diminution de la fraction ω_1, c'est-à-dire une augmentation du nombre de dimères préformés (MM), lorsque la température croît. Cette observation semble montrer que l'"association" de deux segments M à l'état fondamental nécessite une certaine énergie d'activation que nous avons pu évaluer à 0,04 eV(*) environ en représentant, en coordonnées

(*) Cette valeur est suffisamment faible pour rendre compte du fait que les dimères préformés n'ont pu être mis en évidence par spectrométrie d'absorption.

semi-logarithmiques, la variation de w_2 en fonction de 1/T. On peut interpréter ce résultat en admettant qu'à basse température, les noyaux phényles, très peu mobiles, ne sont que rarement dans une conformation favorable à la dimérisation(*), et qu'une élévation de température, en accroissant la mobilité des maillons, se traduira par une augmentation de la probabilité d'avoir les orientation et distance relatives des segments recquises pour la formation instantanée d'excimères.

4) Migration intramoléculaire de l'énergie d'excitation par transfert entre segments indépendants

L'étude des solutions aromatiques fluorescentes[4,39-42] (scintillateurs liquides, notamment) a montré que l'énergie d'excitation électronique se déplaçait dans le solvant, non seulement en raison de la diffusion brownienne (coefficient D), mais aussi à la suite de transfert par résonance entre molécules de solvant. Ce dernier processus, dit de migration, peut comme le premier être caractérisé par un coefficient de diffusion Λ, le mouvement d'ensemble de l'énergie étant alors défini par $D + \Lambda$.

Dans le cas du polystyrène en solution, le déplacement de la macromolécule pendant la durée de vie d'un segment excité ou d'un excimère peut être négligé ($D \simeq 10^{-7}$ $cm^2 s^{-1}$).

(*) Cette hypothèse est en bon accord avec l'observation, faite par VALA et coll.[24], qu'en solution congelée seule une émission des segments est observée.

On peut, par contre, envisager l'existence d'une migration de l'énergie entre segments indépendants c'est-à-dire la réaction

$$M^* + M \rightarrow M + M^*$$

L'importance de ce processus doit, toutefois, être moindre que dans le cas des solvants aromatiques, car la propagation de l'énergie est ici interrompue lorsqu'il y a

- soit transfert de l'excitation sur une entité (MM) puisqu'il y aura alors création instantanée d'excimère stable au niveau duquel l'énergie sera piègée :

$$M^* + (MM)' \rightarrow M + D^*$$

- soit par formation d'excimères selon la réaction classique

$$M^* + M \rightarrow D^*$$

Pour tenter de mettre en évidence le phénomène de migration, nous avons employé une méthode déjà utilisée dans le cas des liquides et consistant à comparer la valeur expérimentale de la constante de vitesse k_{qM} d'extinction de la fluorescence des segments par le tétrachlorure de carbone, à

T A B L E A U V

Valeurs expérimentales et calculées (à l'aide de la relation (32)) des constantes de vitesse de la désactivation induite par le tétrachlorure de carbone

Solvant	τ_M (10^{-9}s)	D ($10^{-5}cm^2s^{-1}$)	k'_{qM} ($10^9M^{-1}s^{-1}$)	k_{qM} ($10^9M^{-1}s^{-1}$)	Λ ($10^{-5}cm^2s^{-1}$)	k'_{qD} ($10^9M^{-1}s^{-1}$)	k_{qD} ($10^9M^{-1}s^{-1}$)
CH_2Cl_2	< 1	2,9	< 8,2	> 12,5	> 1,7	11,8 p	6,65
$C_2H_4Cl_2$	1,85	1,53	5,1	8	1	6,35 p	4,1
p-dioxanne	< 1	1,02	< 5,2	> 11,3	> 1,5	4,25 p	1,6

celle calculée (k'_{qM}) en ne tenant compte que de la diffusion matérielle des molécules d'inhibiteur. Si la première est supérieure à la seconde, on doit conclure que l'énergie ne reste pas localisée mais peut se déplacer par migration le long de la chaîne de la macromolécule.

Pour évaluer k'_{qM} , on a utilisé la relation

$$k'_{qM} = \frac{4\pi R N_A}{1000} D \left(1 + \frac{R}{(D \tau_M)^{1/2}}\right) p \qquad (32)$$

dont les différents paramètres ont déjà été définis, et l'on a admis que d'une part le rayon d'interaction R entre un segment et une molécule inhibitrice, d'autre part la probabilité p d'extinction lors d'une rencontre, étaient les mêmes que dans le cas de l'éthylbenzène. Par ailleurs, seul intervient ici le coefficient de diffusion D du tétrachlorure de carbone, le polymère étant considéré comme immobile.

Les résultats présentés dans le tableau V montrent que les constantes cinétiques déterminées expérimentalement sont effectivement supérieures à celles calculées et que le coefficient A résultant de ces données (dernière colonne du tableau V) est, comme on le prévoyait, plus faible que celui obtenu dans le cas de solvants aromatiques ($A \simeq 5.10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$ benzène [42]). Remarquons toutefois que si l'existence d'une

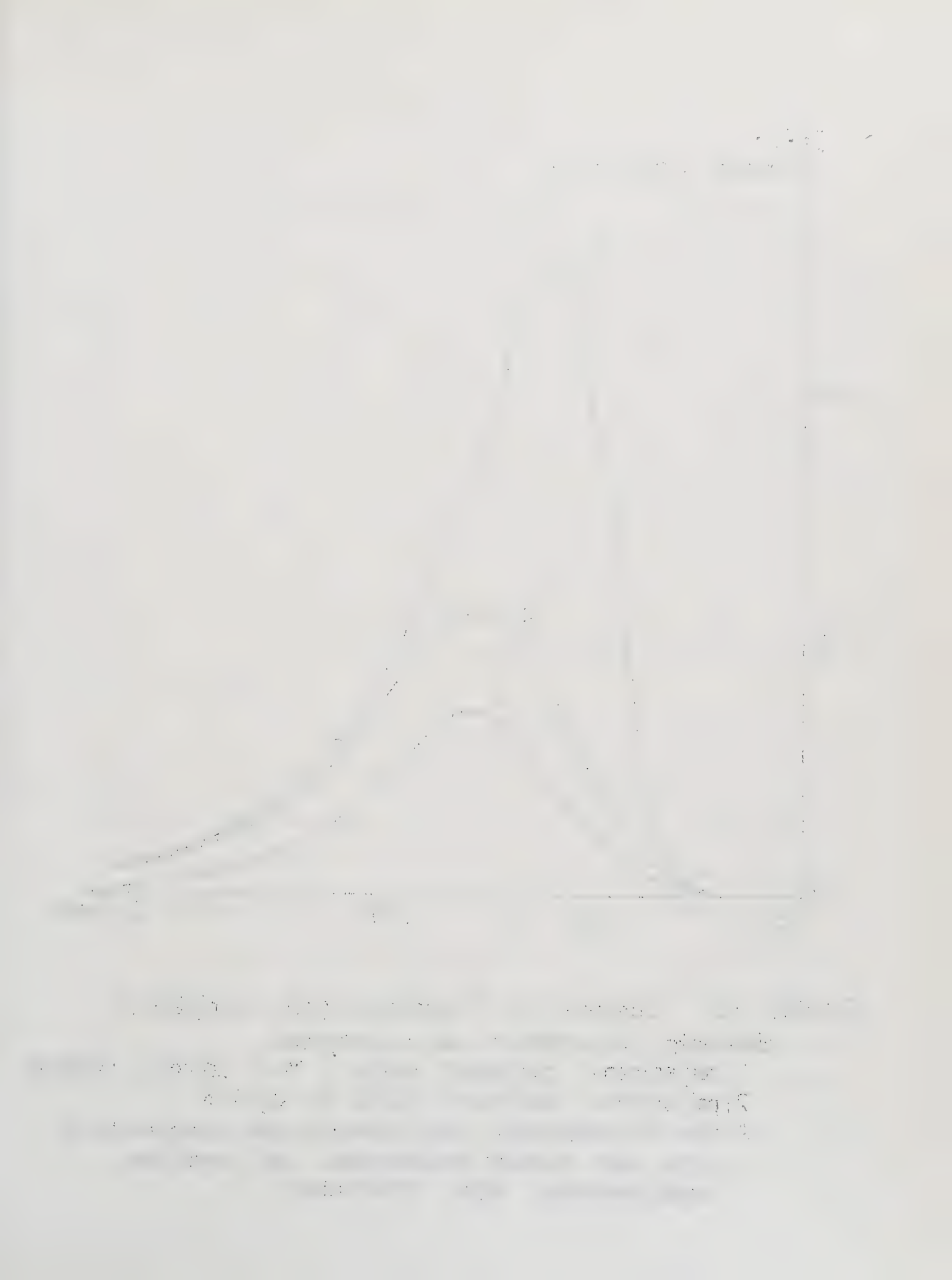
migration nous paraît ainsi très probable, la valeur numérique du coefficient Λ doit, par contre, être considérée comme très incertaine. En effet, nous avons identifié le coefficient D, utilisé dans la relation (32), à celui de diffusion du tétrachlorure de carbone dans le solvant pur ; or la viscosité microscopique au voisinage du polymère, et plus particulièrement au sein de la pelote est sans doute différente de celle du solvant. De plus, la migration intra-moléculaire dans le polystyrène n'est certainement pas isotrope, ce que suppose implicitement la relation (32) dans laquelle on remplace D par D + Λ. Enfin, la valeur obtenue pour Λ correspond à un déplacement moyen l de l'énergie ($l = \sqrt{\Lambda\ \tau_M}$) d'une quinzaine d'angströms, ce qui est difficilement compatible avec la forte proportion (~ 70 %), précédemment trouvée, de segments dans une conformation (MM), donc ne participant pas à la migration d'énergie.

Les dimères préformés (MM) constituent en effet des pièges d'énergie puisque leur excitation conduit instantanément à la formation d'excimères qui, d'une part ont, comme nous l'avons montré précédemment, une probabilité de dissociation négligeable, et d'autre part ne peuvent transférer leur énergie à un segment, le niveau singulet S_1 de ce dernier étant

plus élevé que celui de l'excimère. On doit donc pouvoir rendre compte des constantes de vitesse k_{qD} de l'extinction de la fluorescence des excimères par le tétrachlorure de carbone avec la seule diffusion matérielle de cet inhibiteur. A l'aide de la relation précédente (32), en remplaçant τ_M par τ_D et en prenant pour rayon d'interaction R entre une molécule de tétrachlorure de carbone et un excimère une distance, sans doute sous-estimée, de 5 Å, on peut évaluer, au facteur p près, quelle devrait être approximativement la valeur de k_{qD}. La comparaison des dernières colonnes du tableau V, où sont indiquées les grandeurs mesurées (k_{qD}) et calculées (k'_{qD}) montre que, bien que ces dernières soient très imprécises, la diffusion du tétrachlorure de carbone suffit à expliquer la désactivation induite de l'excimère observée expérimentalement. Ce résultat est en bon accord avec le fait qu'une migration de l'énergie d'excitation des excimères ne doit pas exister.

III. FLUORESCENCE DU POLYSTYRENE SOLIDE

L'étude de la luminescence du polymère solide est rendue difficile par la présence, dans la masse plastique obtenue par polymérisation thermique, de styrène résiduel. En effet, celui-ci est suffisamment dispersé (teneur d'environ



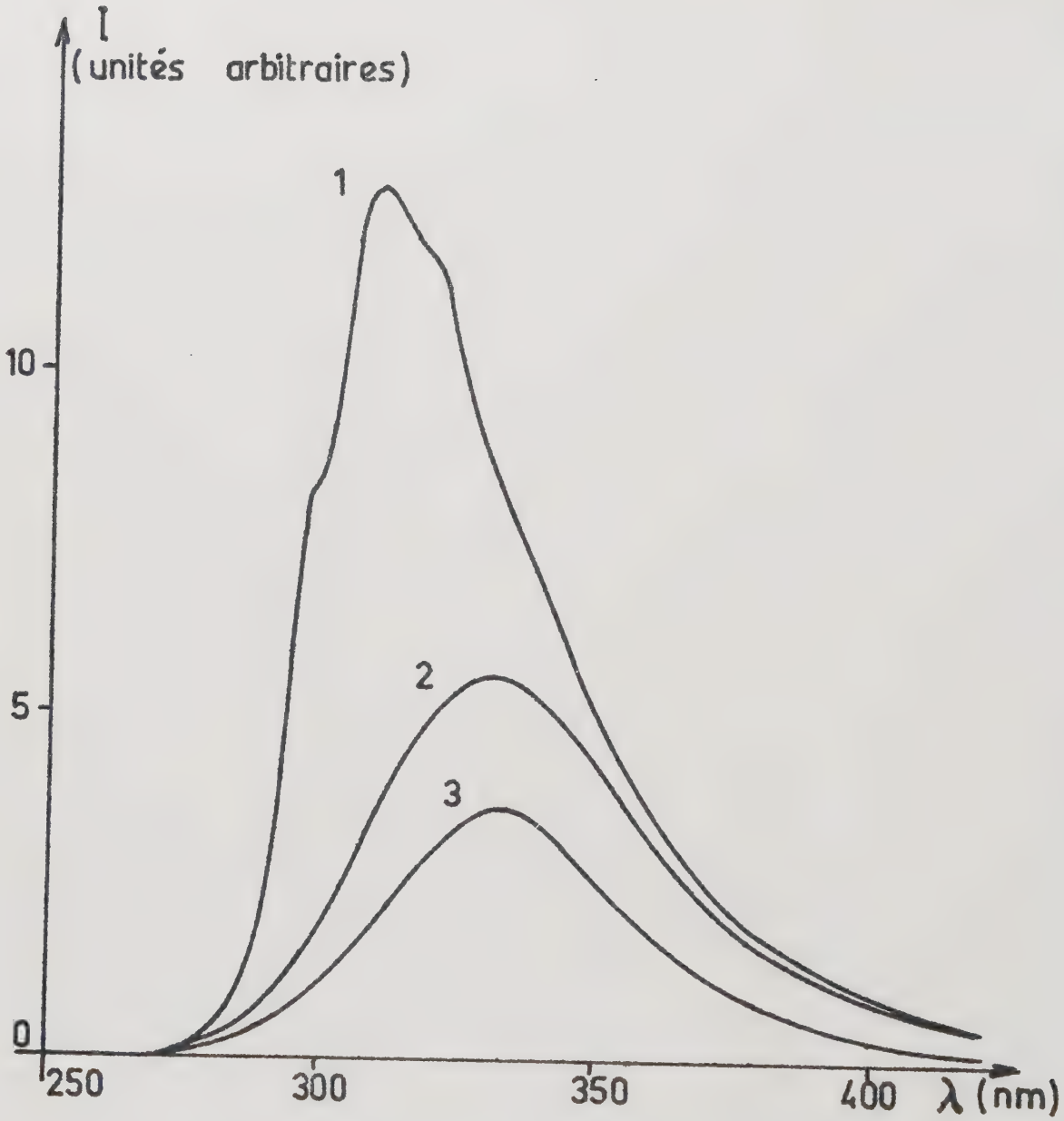
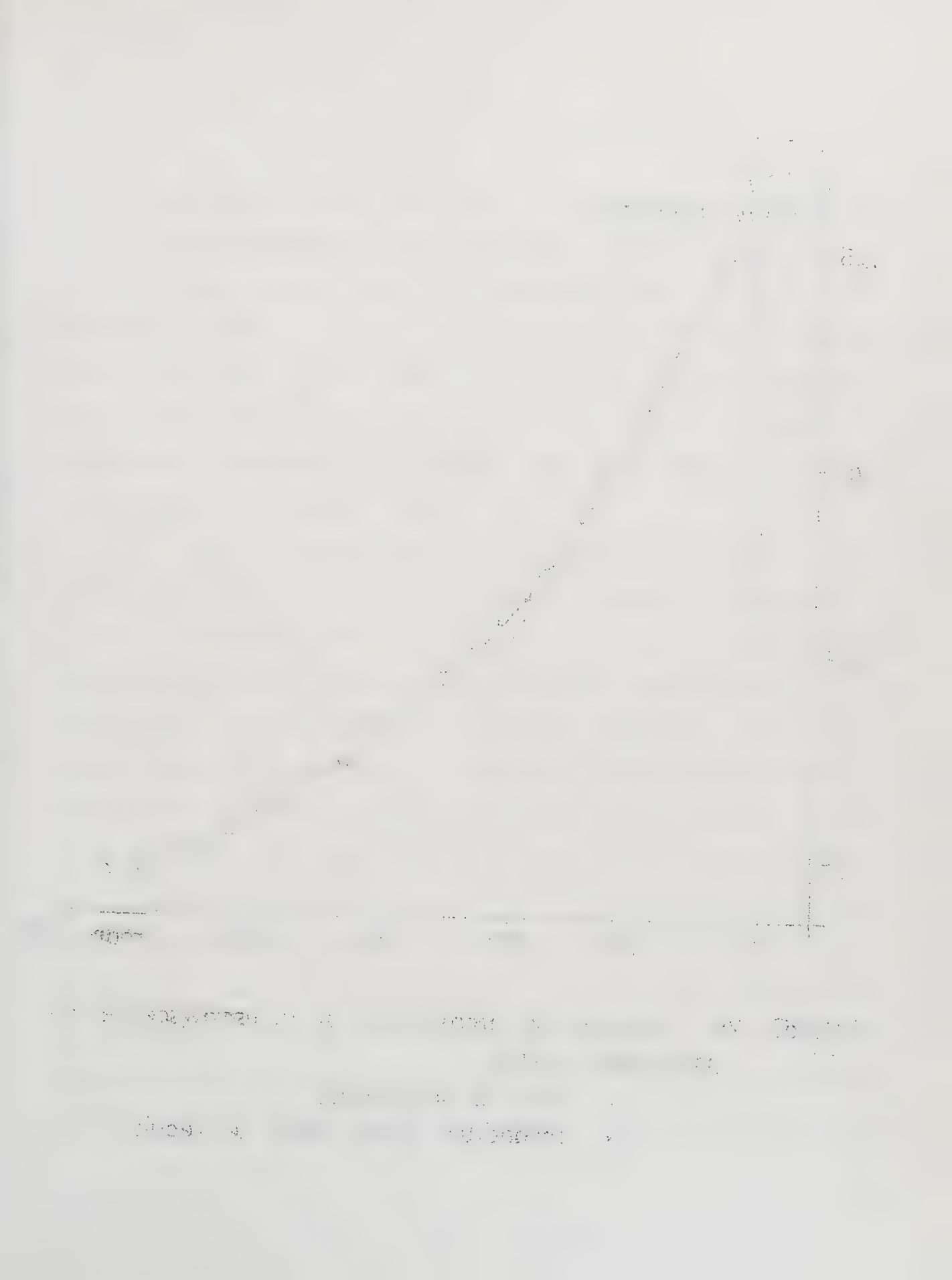


FIGURE 25 Spectres de fluorescence (non corrigés) de différents échantillons de polystyrène
1 : polystyrène contenant environ 1 % de styrène résiduel
2 : polystyrène contenant 0,03 % de styrène
3 : film de polystyrène pur (intensité non comparable à celle des courbes précédentes, les conditions expérimentales étant différentes)

1 %) pour que le phénomène d'extinction par concentration soit négligeable, et dans ces conditions il possède un rendement quantique d'émission supérieure à celui du polystyrène. BASILE [25] a d'ailleurs montré que la fluorescence, observée par différents auteurs et attribuée au polymère, était en réalité celle du monomère résiduel. L'influence de ce dernier est mis en évidence sur la figure 25 où l'on a tracé les spectres obtenus avec des échantillons renfermant différentes concentrations en styrène. Le polystyrène pur a été obtenu, sous forme de film, par évaporation d'une solution, dans le dichloréthane ou le chloroforme, de polymère précipité au préalable dans le méthanol.

On constate que dans ce dernier cas (courbe 3) seule apparaît la bande D correspondant à l'émission des excimères, légèrement décalée vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celle observée en solution. L'absence quasi-totale de la bande M signifie que la formation d'excimères est plus efficace en phase condensée qu'en milieu dilué. Un tel résultat s'explique si l'on considère d'une part que les excimères intramoléculaires pourront sans doute être créés non seulement entre segments voisins mais encore entre segments rapprochés par l'enroulement de la chaîne (la dimension de celle-ci étant



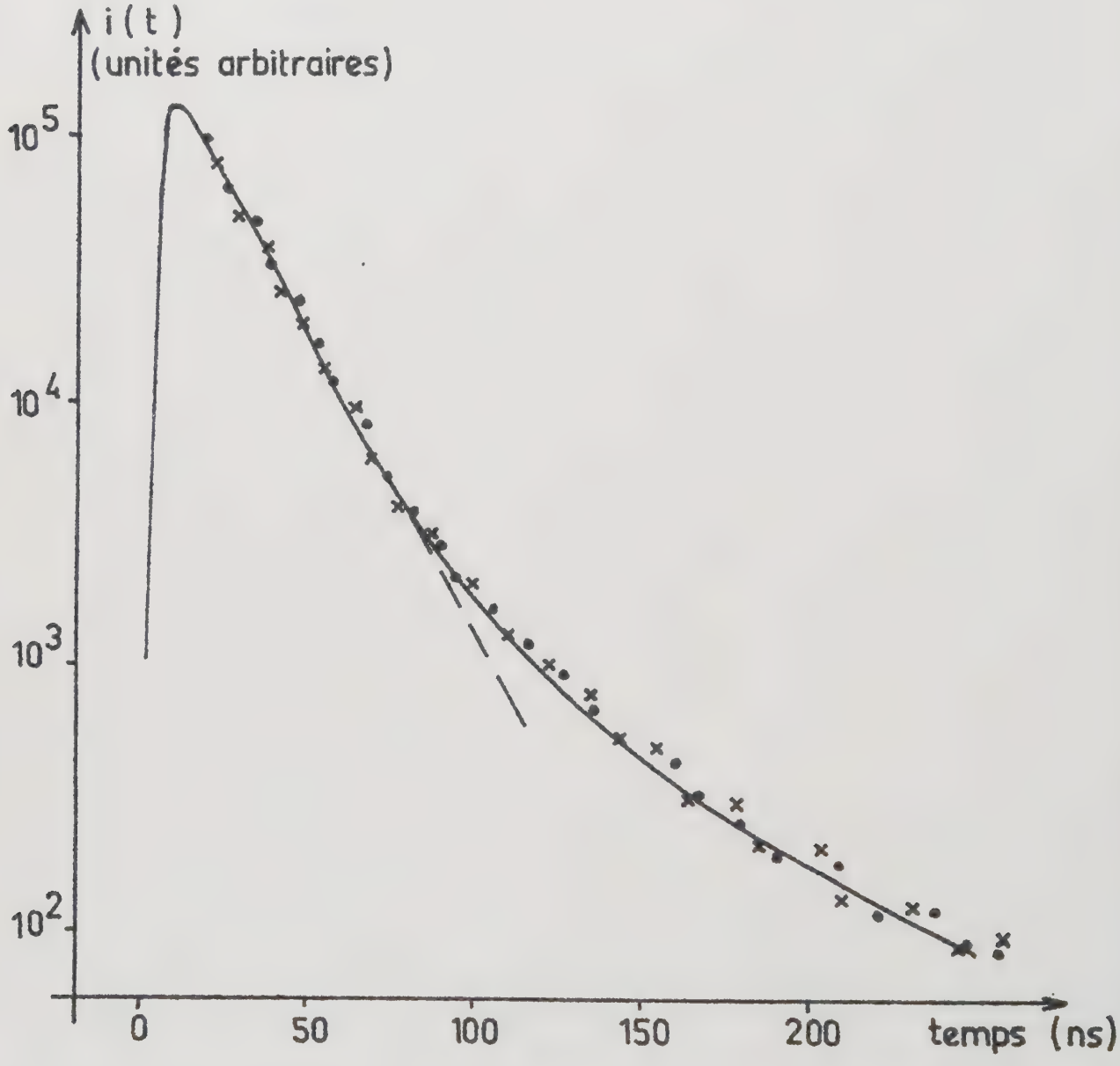


FIGURE 26 Courbes de décroissance de la luminescence du polystyrène solide

× film de polystyrène

• échantillon ayant subit le recuit

plus faible que dans les solutions), et d'autre part qu'une interaction entre chromophores appartenant à des macromolécules différentes est rendue possible par l'enchevêtrement de celles-ci. Les excimères peuvent donc être ici à la fois intra- et intermoléculaire ce qu'avait déjà indiqué HIRAYAMA [23]. Leur formation doit sans doute résulter, comme dans le cas des solutions, de processus statique et dynamique que l'absence d'émission des segments ne nous a pas permis d'étudier.

Nous avons également examiné la décroissance de la fluorescence du polystyrène pur ou obtenu par recuit de la masse plastique. La figure 26 montre que l'on obtient dans les deux cas des courbes identiques, présentant une variation exponentielle sur une soixantaine de nanosecondes. On peut donc négliger, dans les échantillons ayant subi le recuit, la présence de styrène résiduel, puisqu'elle ne modifie pas les propriétés du polystyrène. La constante de temps, de l'ordre de 19 ns, est très voisine de celle $\tau_2 = \tau_D$ caractérisant la luminescence des excimères en solution, ce qui confirme bien le fait que l'émission observée est due à ces espèces. Quant à la variation plus lente et non exponentielle enregistrée au-delà de 60 ns, nous n'avons pu en donner une interprétation satisfaisante . L'intensité émise dans cette partie de la courbe étant cependant faible, nous la négligerons et admettrons

par la suite que la fluorescence du polystyrène solide, pur ou ayant subi un recuit, résulte uniquement de la désactivation radiative d'excimères dont la durée de vie moyenne est de 19 ns.

De cette étude, il résulte que nos résultats expérimentaux semblent en faveur de l'existence, dans le polystyrène, de conformations favorables à une excitation instantanée d'excimères ; la proportion de ces dimères "préformés", importante aux environs de 25°C, diminuerait avec la température.

L'énergie d'excitation électronique des segments excités M^* semble néanmoins susceptible de subir une migration, (avec un coefficient de diffusion Λ de l'ordre de 10^{-5} cm^2 s^{-1} dans les solutions), avant d'être captée par les excimères qui, ayant une probabilité de dissociation négligeable, constituent des pièges d'énergie.

Dans le polystyrène solide seule est visible l'émission de l'excimère, ce qui s'interprète par le fait que, la densité en segments étant plus élevée qu'en milieu dilué, la probabilité de formation, instantanée ou non, de dimères excités sera accrue.

II° PARTIE

ETUDE DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES

A la lumière des données obtenues sur les propriétés optiques du polystyrène, nous aborderons maintenant l'étude de la luminescence des scintillateurs plastiques. Nous nous limiterons au problème du transfert d'énergie solvant - soluté, étape ultime du mécanisme, et chercherons à déterminer si le soluté capte l'énergie d'excitation du segment ou celle du dimère, et s'il existe ou non une migration préalable de l'énergie au sein du solvant.

Dans ce genre d'investigations, il convient d'opérer sur des milieux dont on connaît exactement la composition, les impuretés pouvant agir comme accepteurs d'énergie et fausser l'interprétation des résultats expérimentaux. Ce fut le cas notamment, nous l'avons déjà signalé, pour de nombreuses expériences antérieures effectuées en présence de styrène résiduel.

Nous avons donc été amenés à préciser les conditions dans lesquelles on pouvait obtenir, par polymérisation thermique, des échantillons très purs et de caractéristiques reproductibles, les critères étant les propriétés spectrales et l'intensité de scintillation observée en présence de soluté fluorescent.

C H A P I T R E IV

INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES SUR LEUR RENDEMENT LUMINEUX

Le rendement lumineux des scintillateurs plastiques à base de polystyrène dépend du mode de préparation de la solution solide et de l'état de pureté des divers produits entrant dans sa composition, en particulier de celle du solvant. C'est sur ce dernier point qu'a porté essentiellement notre travail[82,83].

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Avant d'aborder l'étude de l'influence de la purification du monomère sur le rendement lumineux du scintillateur, il fallait définir les conditions dans lesquelles serait effectuée la préparation de ce dernier.

Deux procédés différents sont utilisables pour dissoudre un composé fluorescent dans le polystyrène : la polymérisation du mélange monomère-soluté et l'introduction de la substance

luminescente dans le polymère fondu [7,84]. Néanmoins, l'efficacité de détection de scintillateurs préparés par fusion a été trouvée inférieure à celle mesurée si l'on opère par chauffage de la solution monomérique [7]. Quelques essais ont également été tentés en vue d'obtenir une masse plastique en soumettant le styrène contenant le soluté à l'action de rayonnements ultraviolets [85] ou γ [86]. Là encore les résultats sont moins bons que par chauffage et, de plus, les scintillateurs sont alors cassants et donc difficiles à usiner.

Nous n'avons donc considéré que les méthodes de préparation basées sur la polymérisation thermique. Si certains auteurs [7,86] préconisent l'utilisation d'un catalyseur de polymérisation, tel le peroxyde de benzoyle (à une concentration de l'ordre du pour-cent ou inférieure), en vue d'opérer à température relativement basse ou pendant un temps plus court, d'autres, au contraire, ont trouvé qu'un tel initiateur joue le rôle d'inhibiteur de fluorescence et diminue l'efficacité et la transparence des détecteurs [15,43,87,88]. A la suite de ces résultats, et la présence d'un élément étranger au scintillateur risquant de compliquer le mécanisme de luminescence, nous avons préféré utiliser la méthode consistant à chauffer la solution en l'absence de catalyseur.

Un paramètre important lors de la polymérisation thermique est la température à laquelle on opère, puisque celle-ci influe sur la longueur de la chaîne du polymère. FUNT et HETHERINGTON [43] ont montré que le rendement des détecteurs croît avec le poids moléculaire du polymère tant que celui-ci est inférieur à 10^5, pour atteindre un palier au-delà de cette valeur. Nous avons donc choisi de travailler à 140°C, température préconisée par KUNZE et REXER [86] lorsqu'aucun initiateur n'est employé et pour laquelle on atteint facilement une telle masse [43, 89] ainsi qu'un taux de polymérisation suffisant en un temps relativement court. Des mesures de diffusion de la lumière ont permis de vérifier que le polystyrène que nous avons obtenu dans ces conditions, avait bien un poids moléculaire assez grand, puisqu'il a été trouvé être de l'ordre de 250 000 [90].

Le soluté fluorescent utilisé pour l'étude de la préparation des scintillateurs était la méthyl-4 diéthylamino-7 coumarine (DMC) dont l'intérêt a été signalé par différents auteurs [91,92]. Les solutions de cette substance dans le styrène étaient contenues dans des ampoules cylindriques de verre qu'on immergeait dans un bain d'huile thermostaté à 140°C.

La masse rigide obtenue après polymérisation thermique était usinée au tour, aux dimensions voulues (diamètre : 20 mm, hauteur : 10 mm), puis polie sur toutes ses faces.

Pour comparer le rendement lumineux des différents scintillateurs, on repère, à l'aide d'une installation de spectrométrie nucléaire classique (photomultiplicateur, amplificateur, sélecteur d'amplitude), la hauteur d'impulsion correspondant au pic des électrons de conversion de ^{137}Ba (source de ^{137}Cs). Pour que les conditions de collection de lumière soient reproductibles, le plastique est couplé optiquement à la photocathode du multiplicateur à l'aide d'huile de silicone, et placé au centre d'une hémisphère, recouverte intérieurement d'aluminium, au sommet de laquelle se trouve la source de ^{137}Cs, suivant un dispositif signalé par HAYES et coll.(93).

Au cours d'une première série de mesures, nous avons étudié l'influence de la durée de polymérisation sur l'efficacité de scintillation et nous avons constaté que celle-ci n'augmente plus au-delà d'une vingtaine d'heures de chauffage.

Nous avons également envisagé l'importance de la rapidité du refroidissement. Nous n'avons observé aucune différence d'aspect ou de rendement entre des masses plastiques ramenées rapidement (quelques dizaines de minutes) ou progressivement (soit en 5 heures, soit en 70 heures) à la température ambiante.

De plus, nous n'avons constaté aucune amélioration en réchauffant lentement les scintillateurs à 70°C, opération conseillée par certains auteurs [13].

A la suite de ces essais, nous avons effectué, dans la plupart des expériences ultérieures, la réaction de polymérisation à 140°C durant 24 heures. La masse plastique était ensuite refroidie rapidement, ce qui a l'avantage de faciliter son démoulage, puis usinée et polie.

II. INFLUENCE DU MODE DE PURIFICATION DES SOLUTIONS

1) Exposé des différentes techniques

Les premiers scintillateurs, obtenus à partir de styrène commercial non traité, étaient bien transparents, mais leur rendement, quoique satisfaisant dépendait notablement de l'origine du solvant. Nous avons ainsi observé des différences d'efficacité allant jusqu'à 15 % entre des échantillons préparés à partir de styrène de provenances diverses.

Pour que les résultats soient reproductibles, et également pour améliorer le rendement lumineux, il est donc nécessaire de procéder à une purification du monomère afin d'extraire certaines impuretés toujours présentes dans le produit commercial, en particulier l'eau et l'inhibiteur de polymérisation (p-tertiobutylcatéchol ou hydroquinone suivant le fabricant).

L'oxygène doit également être éliminé car, en dehors de son effet inhibiteur propre, il donne naissance à des peroxydes qui provoquent l'extinction de la fluorescence. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de l'atmosphère dans laquelle a lieu la réaction de polymérisation.

a) Purification du monomère

Elle a lieu en plusieurs étapes :

- la première a pour but d'éliminer la majeure partie de l'eau et du stabilisateur contenus dans le styrène de départ. Pour ce faire nous avons, dans une première série d'expériences, lavé le monomère à plusieurs reprises avec une solution de potasse à 10 %, puis à l'eau distillée et l'avons ensuite desséché sur chlorure de calcium durant plusieurs jours. Une autre façon de procéder, conduisant aux mêmes résultats, consiste à mettre le solvant en contact prolongé avec de l'actigel incolore(*) qui présente le double avantage d'avoir une action déshydratante et d'adsorber une grande partie du stabilisateur (89). Cette manière d'opérer, plus simple que la précédente, a été employée dans la suite de notre étude. Après ce traitement, le styrène est conservé à une température voisine de -10°C afin d'éviter un début de polymérisation.

(*) Remarquons qu'il faut éviter l'emploi d'actigel bleu contenant des sels de cobalt qui jouent le rôle d'initiateur de polymérisation.

- on fait suivre généralement cette opération d'une distillation du monomère. Là encore, nous avons utilisé deux modes opératoires.

Dans le premier cas, la distillation est effectuée sur sodium, en atmosphère d'azote, sous une pression de 15 à 20 mm de mercure pour empêcher qu'un chauffage intensif ne provoque la formation rapide de polymère. Après rejet de la fraction de tête, le styrène est directement recueilli dans un récipient relié à une rampe à laquelle est soudée une série d'ampoules contenant le soluté en quantité voulue. A la fin de la distillation, cette rampe est mise en communication avec une installation à vide, et on fait passer le volume désiré de styrène dans chacune des ampoules en les refroidissant successivement. Ces dernières sont ensuite scellées sous une pression d'environ 10^{-3} mm de mercure, après un ultime dégazage des solutions.

Dans le deuxième cas, nous avons fait non plus une simple distillation sous azote, mais une double distillation sous vide à température ambiante. Il suffit alors de dégazer le styrène, puis de le distiller en refroidissant les parois du récipient récepteur dans lequel on désire l'introduire.

b) Atmosphère dans laquelle a lieu la polymérisation

Celle-ci a été effectuée :

- soit en présence d'air (en tubes scellés ou ouverts)

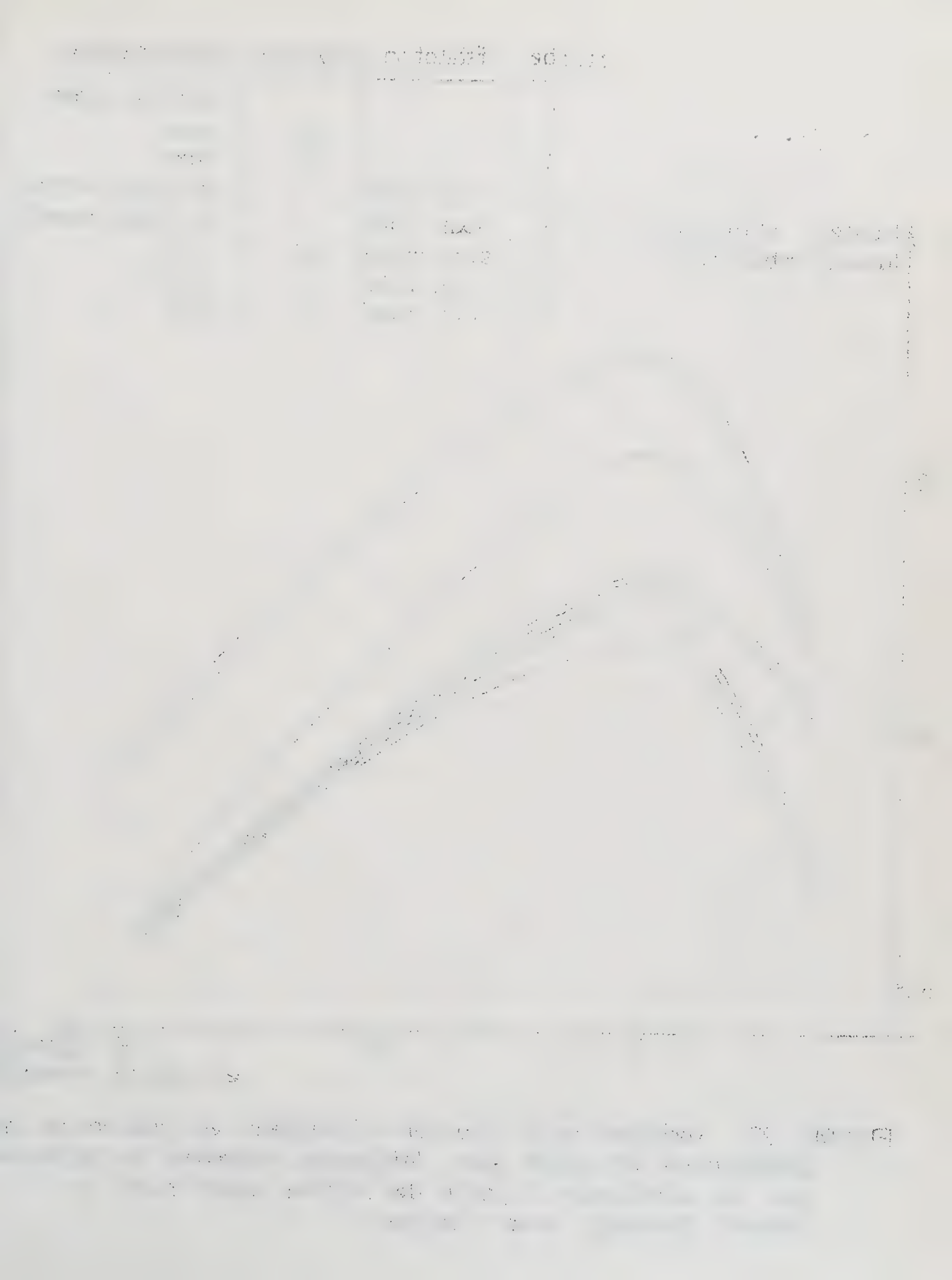
- soit en atmosphère d'azote (ampoules scellées à la pression atmosphérique)
- soit sous vide.

2) Résultats et discussion

Pour comparer l'efficacité des diverses techniques de purification, nous avons, pour chaque méthode de préparation utilisée, étudié une série de scintillateurs plastiques, à concentration croissante en DMC, en mesurant la hauteur d'impulsion fournie par ceux-ci. Nous avons ensuite tracé la courbe représentant la variation de cette grandeur avec la teneur en soluté.

Si l'on examine les résultats représentés sur la figure 27, on constate que, parmi les méthodes envisagées, la meilleure consiste à effectuer une double distillation sous vide suivie d'un dégazage et d'une polymérisation en l'absence d'air (courbes 7 et 8). On observe alors une augmentation du rendement lumineux pouvant atteindre 20 % suivant la concentration en DMC, par rapport à l'efficacité de scintillateurs obtenus sans purification. De plus, on procédant de la sorte, les résultats sont reproductibles à mieux que 5 % près, pour des échantillons préparés à partir de styrène d'origines différentes.

Si, au lieu de faire une distillation suivie d'un dégazage, on ne fait que l'une ou l'autre de ces opérations



courbe	distillation	dégazage	polymérisation
1	-	-	air(tube ouvert)
2	-	oui	azote
3	-	oui	vide
4	sous vide	-	air (tube fermé)
5	sous vide	-	air (tube ouvert)
6	sous azote	oui	vide
7	sous vide	oui	azote
8	sous vide	oui	vide

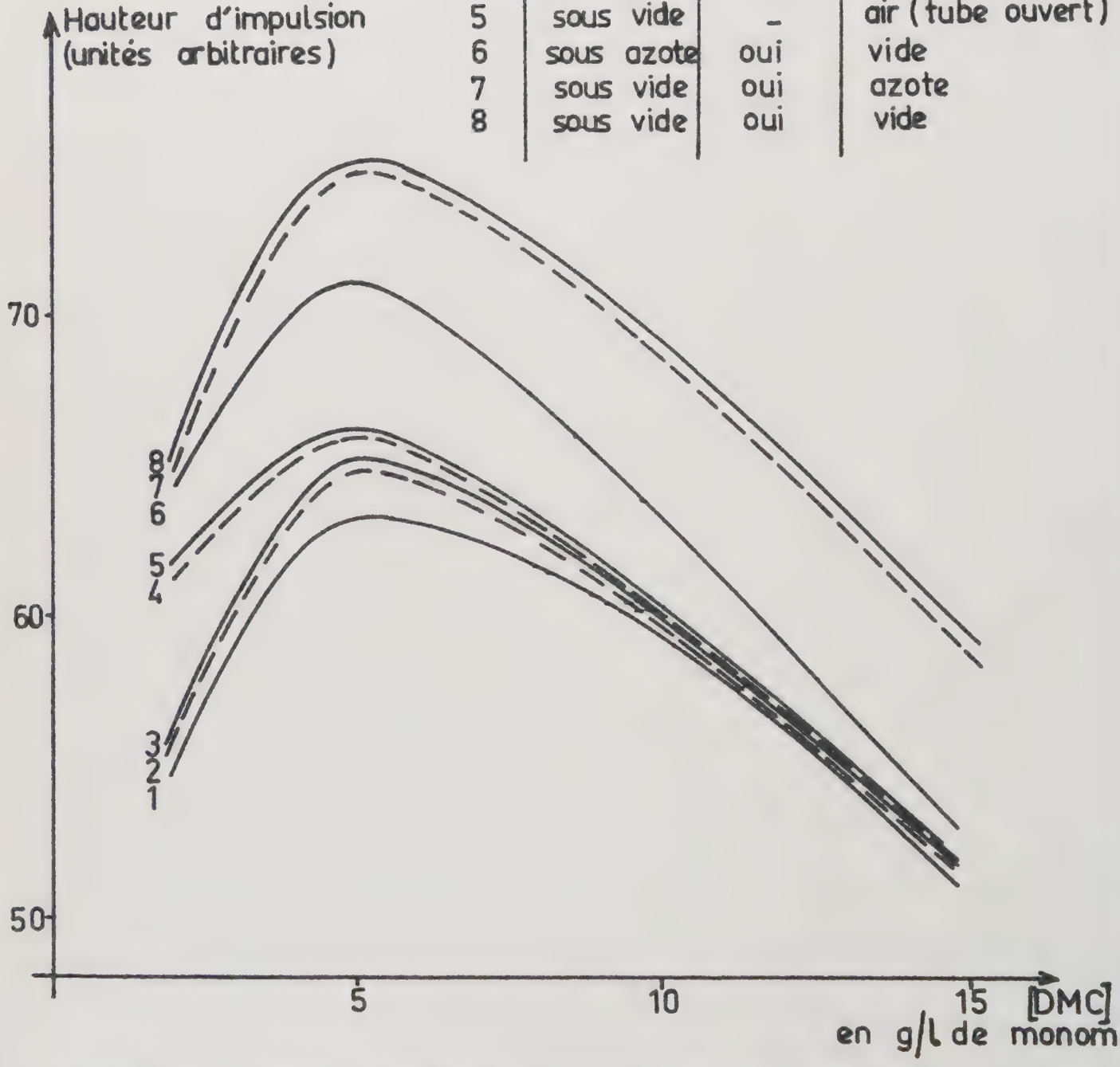


FIGURE 27 Variation de la hauteur d'impulsion en fonction de la concentration en soluté pour différentes méthodes de préparation du scintillateur (à partir de styrène ayant subi un contact prolongé avec l'actigel)

(courbes 4 et 2 par exemple), l'amélioration apportée est assez faible et devient même négligeable si la teneur en DMC est grande. Cette observation s'explique si l'on considère que parmi les impuretés présentes dans le monomère, se trouvent des peroxydes [89], qui ont un pouvoir inhibiteur notable(*) : en effet, après distillation le styrène ne contient plus de peroxydes, mais si l'on effectue ensuite la polymérisation en présence d'air, ceux-ci se reforment rapidement sous l'action de la chaleur et l'amélioration attendue à la suite de la distillation se trouve ainsi fortement atténuée. De même un simple dégazage ne fait qu'empêcher la formation de peroxydes durant le chauffage, mais n'élimine pas ceux initialement présents dans le styrène. Il semble donc nécessaire, pour obtenir de bons rendements lumineux, de réaliser successivement les deux opérations (distillation et dégazage) et de polymériser les solutions en l'absence d'oxygène.

Les courbes représentées sur la figure 27 donnent également quelques indications sur l'influence de l'atmosphère dans laquelle a lieu la polymérisation. On constate que des scintillateurs, ayant subi au préalable le même traitement, ont une efficacité supérieure s'ils sont chauffés sous vide

---

(*) Nous avons vérifié que l'addition de 0,1 % de peroxyde de benzoyle au monomère entraîne une diminution de l'efficacité de 15 à 30 % suivant la concentration en soluté. Ce phénomène a déjà été signalé par certains auteurs [15,43,86,88].

plutôt que sous azote (courbes 2 et 3, ou 7 et 8). Cette différence peut être due soit à la présence de traces d'oxygène dans l'azote, soit à une action de la pression. Il semble, en effet, dans le cas où l'on polymérise en présence d'air, que la hauteur d'impulsion soit un peu plus faible lorsqu'on opère en ampoules scellées (courbe 4) plutôt qu'en tubes ouverts (courbe 5).

Cette étude nous a finalement conduits à adopter la méthode consistant à faire subir une double distillation sous vide au styrène desséché (par contact avec de l'actigel) et à dégazer ensuite les solutions avant de les polymériser sous vide. Nous obtenons ainsi des scintillateurs de caractéristiques reproductibles et dont l'efficacité est nettement supérieure à celle d'échantillons préparés sans précaution spéciale.

III. MONOMERE RESIDUEL

La masse plastique obtenue par chauffage du styrène contient toujours du monomère : le taux de polymérisation, en effet, augmente au début de la réaction (une valeur de 90 % est atteinte après quelques heures de chauffage à 140°C [89]) mais varie ensuite très lentement et l'on n'obtient jamais une polymérisation totale. Le styrène résiduel pouvant modifier les propriétés optiques du polymère, ainsi que l'a montré

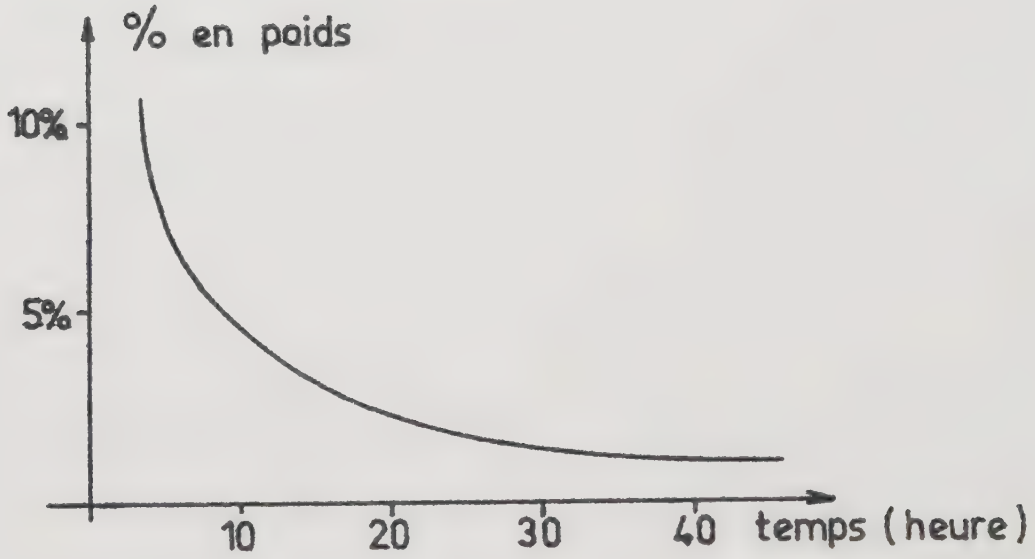


FIGURE 28 Variation de la teneur en styrène résiduel en fonction de la durée de polymérisation à 140°C

BASILE [25], il est important d'en reconnaître la présence et d'en évaluer la concentration. Celle-ci a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption à 291 nm, dans la bande caractéristique de ce composé. La figure 28 montre la variation de la teneur en monomère résiduel en fonction de la durée du chauffage à 140°C : après 24 h, elle est encore de 1,5 % et ne décroît ensuite que très lentement (0,5 % après 7 jours). L'influence du styrène sur l'émission du substrat est visible sur la figure 25 (donnée dans le chapitre précédent). Si le polystyrène renferme 1 % de monomère résiduel (courbe 1) on n'observe pratiquement que l'émission de ce dernier car, d'une part il absorbe une fraction importante de la radiation excitatrice (son coefficient d'extinction est nettement plus grand que celui du polystyrène à 250 nm), d'autre part il peut capter, par transfert, l'énergie d'extinction électronique du polymère. Par ailleurs la courbe de déclin de la luminescence de la masse plastique est également modifiée par la présence de styrène. On trouve en effet que si celui-ci est présent à raison de 1 % environ, la constante de temps n'est plus que 14 ns, celle du polystyrène pur étant de 19 ns.

En plus de son effet sur les propriétés spectrales du polystyrène, le monomère résiduel affecte la stabilité du

milieu, par suite de sa grande réactivité [89]. Pour l'éliminer nous avons employé une méthode déjà utilisée par BASILE[25], consistant à faire subir à la masse plastique une sorte de recuit sous vide ("casting"), avec pompages intermittents pour évacuer les produits volatils. Il faut opérer à température suffisante pour obtenir un ramollissement du polymère, en évitant toutefois de provoquer une dépolymérisation. Si la masse plastique a été préparée en l'absence de peroxydes et d'oxygène, ce qui était effectivement le cas, il n'y a pratiquement pas de dégradation en-dessous de 210°C. En chauffant sous vide à 170°C des échantillons renfermant initialement 1,1 % de styrène, la teneur en monomère s'est trouvée abaissée à 0,03 % environ. Nous avons constaté qu'à des températures supérieures (230° et 300°C), l'élimination du styrène n'est pas améliorée. Pour éviter au maximum le risque d'une dépolymérisation nous avons, dans la suite des expériences, réalisé ce recuit en portant les scintillateurs plastiques à environ 170°C.

On ne peut donc supprimer totalement le styrène. Néanmoins le spectre de fluorescence du polymère ayant subi cette opération ne présente plus la bande caractéristique du monomère et la courbe de décroissance de la luminescence est

la même que celle du polystyrène pur recueilli après précipitation dans le méthanol (figures 25 et 26 du chapitre précédent).

C H A P I T R E V

TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES SCINTILLATEURS PLASTIQUES

Comme nous l'avons déjà signalé, on admet généralement que le transfert d'énergie solvant-soluté résulte essentiellement d'une interaction de résonance, à grande distance (de l'ordre de 20 Å), entre les molécules du substrat et celles du composé dissous. Dans le cas du polystyrène, on est en présence de deux sortes d'espèces excitées, les segments et les excimères, susceptibles de céder leur énergie au soluté ; à l'exception des travaux de HIRAYAMA [23], aucune tentative n'a été faite à notre connaissance pour reconnaître laquelle des deux constituait le principal donneur.

Pour aborder ce problème, nous avons mis à profit une méthode, déjà employée au laboratoire dans l'étude des solutions aromatiques fluorescentes, consistant à déterminer expérimentalement la variation du rendement de transfert avec la teneur en soluté. De ces mesures on déduit la distance entre molécules donatrice et acceptrice pour laquelle la probabilité de passage de

l'énergie est égale à celle de désexcitation du donneur (distance critique R_o) et on compare la valeur obtenue à celle calculée en admettant qu'il y a interaction de résonance soit avec le monomère, soit avec l'excimère. Une telle analyse peut être effectuée en utilisant comme accepteurs d'énergie, soit des solutés fluorescents, soit des inhibiteurs de fluorescence aromatiques. Parmi ces derniers, les plus usités sont les dérivés halogénés du benzène, car ils ont un pouvoir d'extinction élevé. Les divers essais que nous avons réalisés avec de tels composés (1,3,5 trichlorobenzène, 1,3,5 tribromobenzène, 1,2,4,5 tétrachlorobenzène et hexachlorobenzène) se sont révélés infructueux, ces inhibiteurs subissant une décomposition sous l'effet de la chaleur, lors de la polymérisation et plus encore lors du recuit. Les résultats obtenus dans ces conditions étant trop incertains pour pouvoir être interprétés correctement, nous nous limiterons ici à l'étude du transfert de l'énergie à une substance fluorescente.

Bien que les scintillateurs plastiques d'usage courant comportent le plus souvent deux solutés ("primaire" et "secondaire"), nous n'avons opéré ici que sur des échantillons n'en renfermant qu'un seul, en raison de la difficulté d'exploitation des données expérimentales lorsqu'on introduit une étape supplémentaire au processus de fluorescence. De plus, nous avons toujours

éliminé par recuit le styrène résiduel, qui, comme nous l'avons vu, joue le rôle d'accepteur d'énergie vis à vis du polystyrène et modifie les propriétés spectrales de la masse plastique.

Avant d'exposer nos résultats, nous rappellerons brièvement les relations permettant de déterminer l'efficacité du transfert d'énergie par résonance.

I. RAPPELS SUR LE TRANSFERT D'ENERGIE PAR RESONANCE

Au cours du passage de l'excitation d'une molécule à l'autre, par interaction de résonance, l'énergie totale du système est conservée. Si le niveau excité du donneur est plus élevé que celui de l'accepteur, la transition a lieu vers un état de vibration de ce dernier ; l'exces d'énergie vibrationnelle est ensuite rapidement dissipé et le passage inverse est alors impossible.

On sait que l'expression de l'énergie de résonance peut être développée en une somme de termes correspondant à des interactions entre multipôles d'ordres croissants. Si le transfert a lieu à longue distance (c'est-à-dire au-delà des dimensions moléculaires) entre un chromophore benzénique excité et une substance pour laquelle la transition vers le premier état électronique est fortement permise, le terme prépondérant est celui de l'interaction entre l'important dipôle de transition de l'accepteur

et le faible dipôle du donneur [4]. Ceci est le cas dans les scintillateurs plastiques étudiés dans ce travail, puisque les solutés considérés ont tous un coefficient d'extinction élevé, donc un fort moment dipolaire, et que les espèces donatrices du polystyrène sont, soit des groupements éthylbenzène, soit des excimères pour lesquels le moment dipolaire de la transition $S_1 \rightarrow S_o$ doit être du même ordre de grandeur que celui du monomère[(*)]. Les conditions d'un transfert de type dipolaire sont donc remplies dans les deux cas et l'on peut alors appliquer la théorie de FÖRSTER [27-31] ou de GALANIN [32-33], valable uniquement pour un mécanisme dipôle-dipôle.

Si on considère une molécule de donneur D, excitée dans son premier niveau singulet de durée de vie moyenne τ_D, séparée par une distance r d'une molécule d'accepteur A, la fréquence w de passage de l'énergie est de la forme [29] :

$$w_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_o}{r}\right)^6$$

où R_o est une distance critique pour laquelle la probabilité de désexcitation du donneur est égale à celle de transfert d'éner-

---

(*) Une telle hypothèse, que nous vérifierons plus loin, peut être justifiée à priori par le fait qu'elle est effectivement réalisée dans le cas du benzène et de ses dérivés méthylés [60], dont les propriétés sont très voisines de celles de l'éthylbenzène.

gie et dont la valeur dépend des propriétés spectrales des deux substances en présence suivant l'expression :

$$R_o^6 = \frac{9000(\text{Log}10)\eta_D}{128\ \pi^5 n^4\ N_A} \cdot \kappa^2 \int_o^\infty f_D(\bar{\nu})\ \epsilon_A(\bar{\nu})\ \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \qquad (33)$$

où $\bar{\nu}$ désigne le nombre d'onde, η_D et $f_D(\bar{\nu})$ le rendement quantique et la distribution spectrale de l'émission (normalisée à l'unité) du donneur, $\epsilon_A(\bar{\nu})$ le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur, n l'indice de réfraction du solvant, N_A le nombre d'Avogadro et κ un facteur introduit pour tenir compte de l'orientation mutuelle des deux molécules.

Dans le cas d'une distribution au hasard d'un ensemble de molécules D et A, la valeur moyenne de κ dépend de la vitesse des mouvements browniens de rotation des molécules. Si ceux-ci sont nettement plus rapides que le passage de l'énergie (hypothèse considérée par FORSTER [30] et GALANIN [32] et valable pour les scintillateurs liquides par exemple), κ est égal à $\sqrt{2/3}$. Dans les solutions solides, cette condition n'est pas réalisée, et MAKSIMOV et ROZMAN [94] ont montré qu'on avait alors :

$$\kappa = 0{,}845\ \sqrt{2/3}$$

Connaissant les spectres de fluorescence du donneur et d'absorption du soluté, on peut donc en introduisant la valeur du coefficient κ dans la relation (33) évaluer la distance critique R_o.

Par ailleurs si le passage de l'énergie de A à D est impossible et si le mouvement brownien de translation des molécules est suffisamment lent pour que l'on puisse négliger leur déplacement pendant la durée de vie τ_D, ce qui est effectivement le cas dans les scintillateurs plastiques, l'efficacité ϵ_{NR} de transfert non radiatif pour une concentration [A] en accepteur est donnée par [28,30,32] :

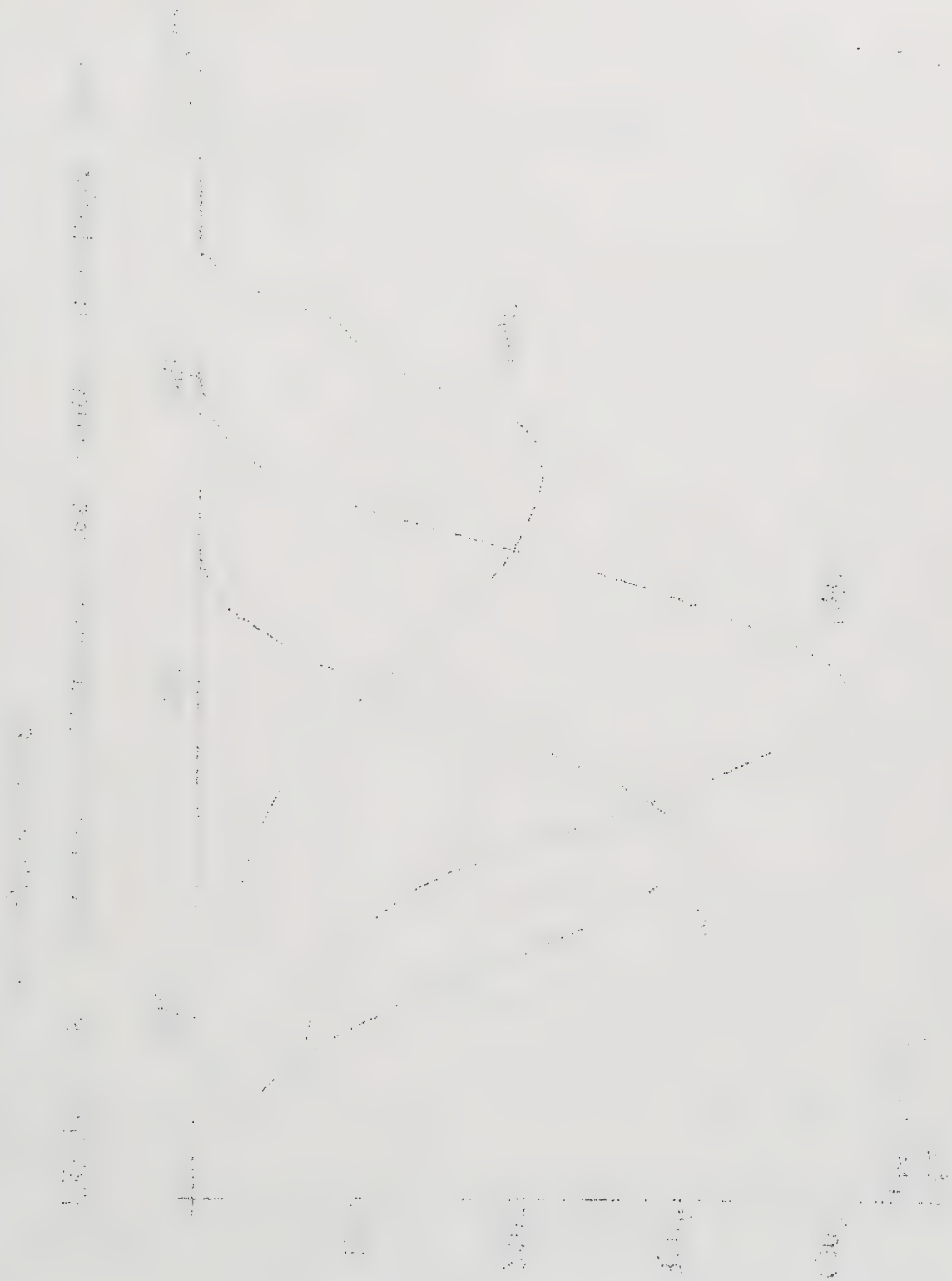
$$\epsilon_{NR} = \sqrt{\pi}\, x\, \exp(x^2)\,[1 - \mathrm{erf}\,(x)] \qquad (34)$$

avec

$$x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{[A]}{[A_o]}$$

$$[A_o] = \frac{3000}{4\pi N_A R_o^3} \qquad (35)$$

$[A_o]$ étant la concentration dite "critique". Quant à la loi de décroissance de la luminescence du donneur en fonction du temps, elle est décrite par [30,32] :



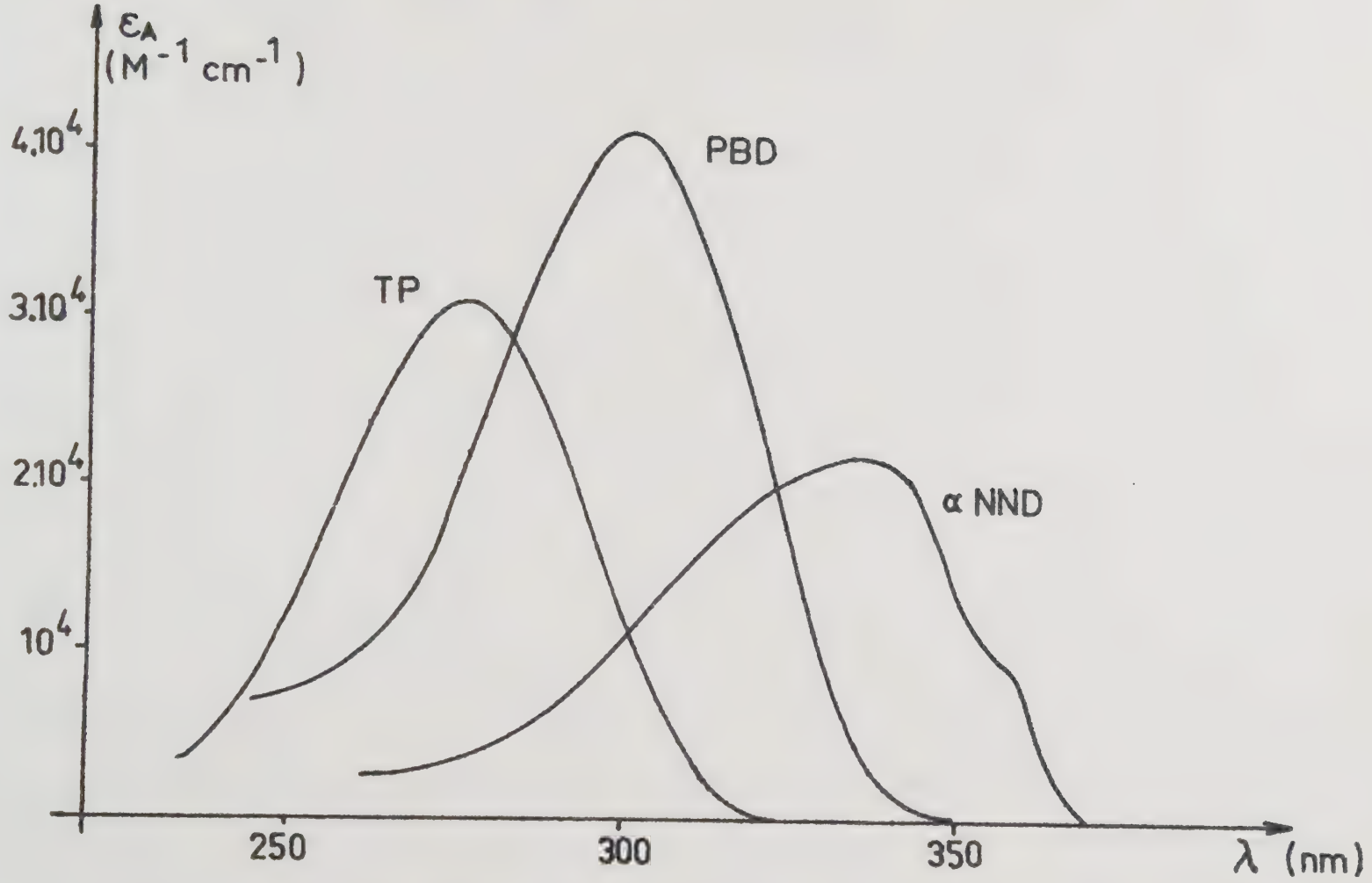


FIGURE 29 Spectres d'absorption des solutés en solution dans le cyclohexane

II. CONDITIONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés ont été préparés selon la méthode décrite au chapitre précédent, la quasi-totalité du styrène résiduel étant éliminée par recuit sous vide.

Les solutés fluorescents utilisés étaient le p-terphényle (TP), le phényl-2 p-biphényl-5 oxadiazole 1,3,4 (PBD) et le di(1-naphtyl)-2,5 oxadiazole 1,3,4 (αNND). Ces substances ont été choisies parce que leurs spectres d'absorption, représentés sur la figure 29, sont situés à des longueurs d'onde différentes, l'un d'entre eux (TP) recouvrant principalement la bande d'émission du maillon élémentaire de la chaîne, un autre (αNND) celle de l'excimère. Ces produits étant de qualité "Scintillation Grade", nous n'avons procédé à aucune purification.

Lorsque la masse plastique est soumise au chauffage sous vide, on observe souvent une légère sublimation de la substance dissoute et il est nécessaire de déterminer la concentration de celle-ci après recuit. Nous avons, pour ce faire, opéré par spectrophotométrie d'absorption sur des solutions préparées en dissolvant une quantité connue de l'échantillon dans du dioxanne.

2) Mesure de l'efficacité de transfert

Pour calculer l'efficacité ε du transfert d'énergie,

nous avons adopté la méthode usuelle [95,52] consistant à mesurer les intensités de fluorescence I_1 et I_2 émises par le soluté lorsqu'on excite respectivement, soit directement celui-ci (à la longueur d'onde $\lambda_{exc} = \lambda_1$), soit le solvant ($\lambda_{exc} = \lambda_2$). Si η_F est le rendement quantique d'émission du soluté, $I_o(\lambda_1)$ et $I_o(\lambda_2)$ les intensités du rayonnement incident aux longueurs d'onde λ_1 (313 nm) et λ_2 (250 ou 265 nm selon les cas), on a :

$$I_1 = I_o(\lambda_1)\ \eta_F$$

et

$$I_2 = I_o(\lambda_2)[(1-\alpha)\varepsilon+\alpha]\ \eta_F$$

ε étant l'efficacité de transfert recherchée et α la fraction de la radiation excitatrice absorbée par le soluté. De ces deux relations on déduit

$$\varepsilon = \left[\frac{I_2}{I_1} \cdot \frac{I_o(\lambda_1)}{I_o(\lambda_2)} - \alpha\right] \frac{1}{1-\alpha}$$

A partir des mesures de I_1 et I_2, on peut donc évaluer ε si l'on connaît α et le rapport $I_o(\lambda_1)/I_o(\lambda_2)$. Celui-ci est obtenu en déterminant, dans les mêmes conditions, les intensités émises, pour les deux longueurs d'onde d'excitation λ_1 et λ_2 , par un

échantillon de p-terphényle dont le rendement quantique est indépendant de λ_{exc}. La fraction α se déduit des valeurs des coefficients d'extinction du polystyrène et de solutés pour $\lambda = \lambda_2$.

III. RESULTATS. DISCUSSION

L'étude des propriétés optiques du polystyrène nous ayant amenés à conclure que les segments M^* se désexcitaient très rapidement par formation, "statique" ou non, d'excimères, on peut penser qu'un transfert par résonance dipolaire, processus relativement lent à longue distance, est peu probable à partir de ces espèces. Par ailleurs, en ce qui concerne le passage radiatif de l'énergie, seuls les excimères sont à considérer puisqu'on n'observe que leur émission.

Dans notre étude, nous admettrons donc à priori, que le transfert a lieu uniquement à partir des dimères du polystyrène et nous examinerons ensuite si les résultats expérimentaux confirment une telle hypothèse.

1) Etude cinétique

a) Expression du rendement de transfert

Si l'on néglige leur dissociation, les excimères peuvent disparaître par émission (k_{fD}), par conversion interne (k_{iD}) et par transfert non radiatif sur le soluté A. Ce dernier

processus étant bimoléculaire et caractérisé par une constante cinétique k_t, son rendement quantique ε_{NR} s'écrit :

$$\varepsilon_{NR} = \frac{k_t[A]}{k_{fD}+k_{iD}+k_t[A]} = \frac{\tau_D k_t[A]}{1+\tau_D k_t[A]} \qquad (38)$$

τ_D étant la durée de vie de l'excimère en l'absence de soluté, assimilée à la constante de temps déterminée sur la courbe de décroissance de la luminescence des films de polystyrène (τ_D = 19 ns).

Rappelons qu'une telle expression, identique à la relation (34) citée précédemment, n'est pas valable en toute rigueur dans les solutions solides (à moins d'une migration très rapide de l'énergie), mais qu'elle décrit avec une bonne approximation le phénomène de capture de l'énergie par le soluté, pourvu que l'on pose

$$\tau_D\, k_t = \beta/[A_o] = 2{,}05 \;/\; [A_o]$$

Comme l'ont montré différents auteurs [11,36,46], on ne peut négliger, dans le cas des scintillateurs plastiques, le transfert d'énergie radiatif, dont le rendement ε_R est donné par :

$$\varepsilon_R = \frac{a\, k_{fD}}{k_{fD}+k_{iD}+k_t[A]} = \frac{a\, \eta_D}{1+\tau_D k_t[A]} \qquad (39)$$

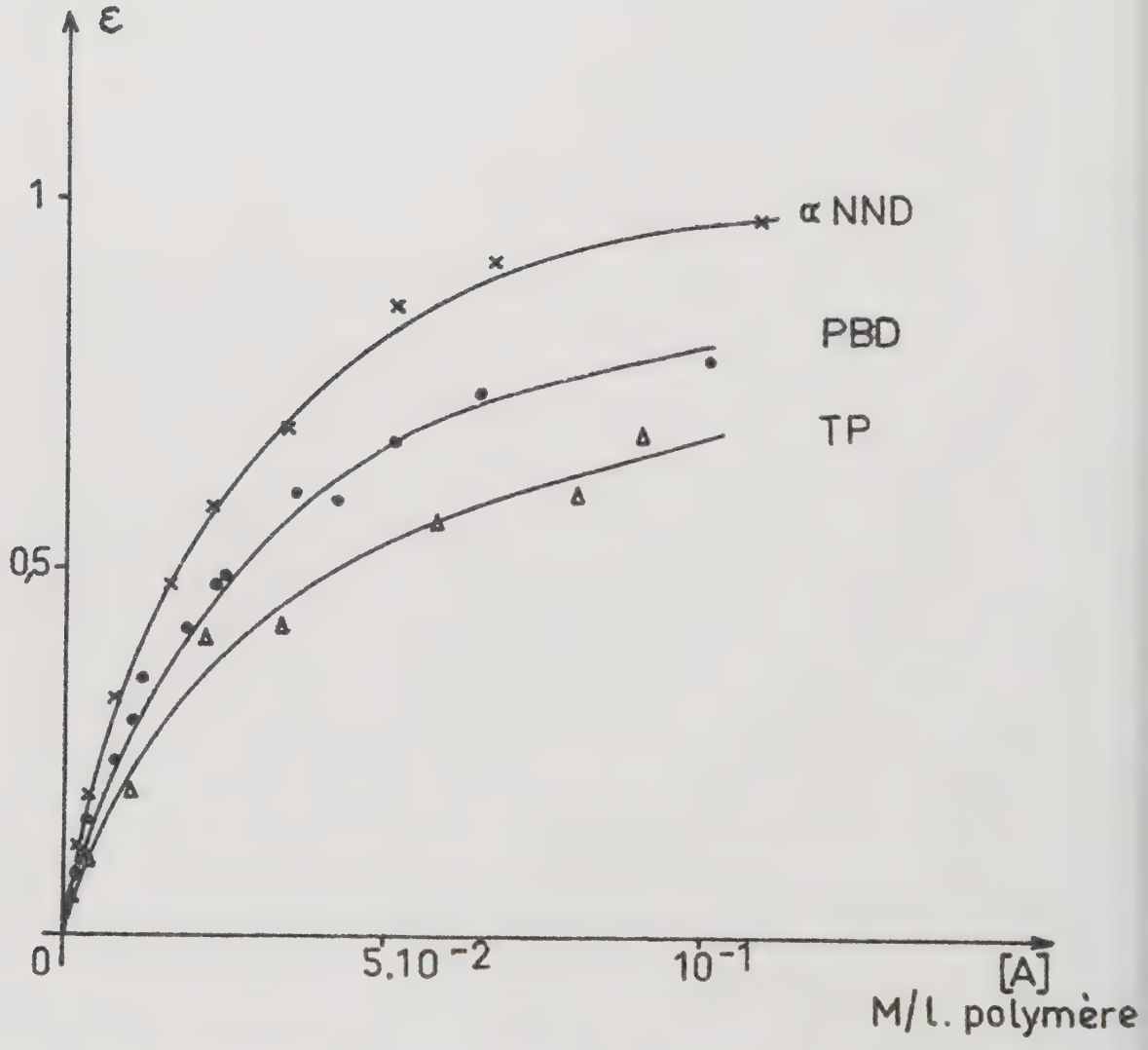


FIGURE 30 Variation de l' efficacité de transfert en fonction de la concentration en soluté dans le polystyrène

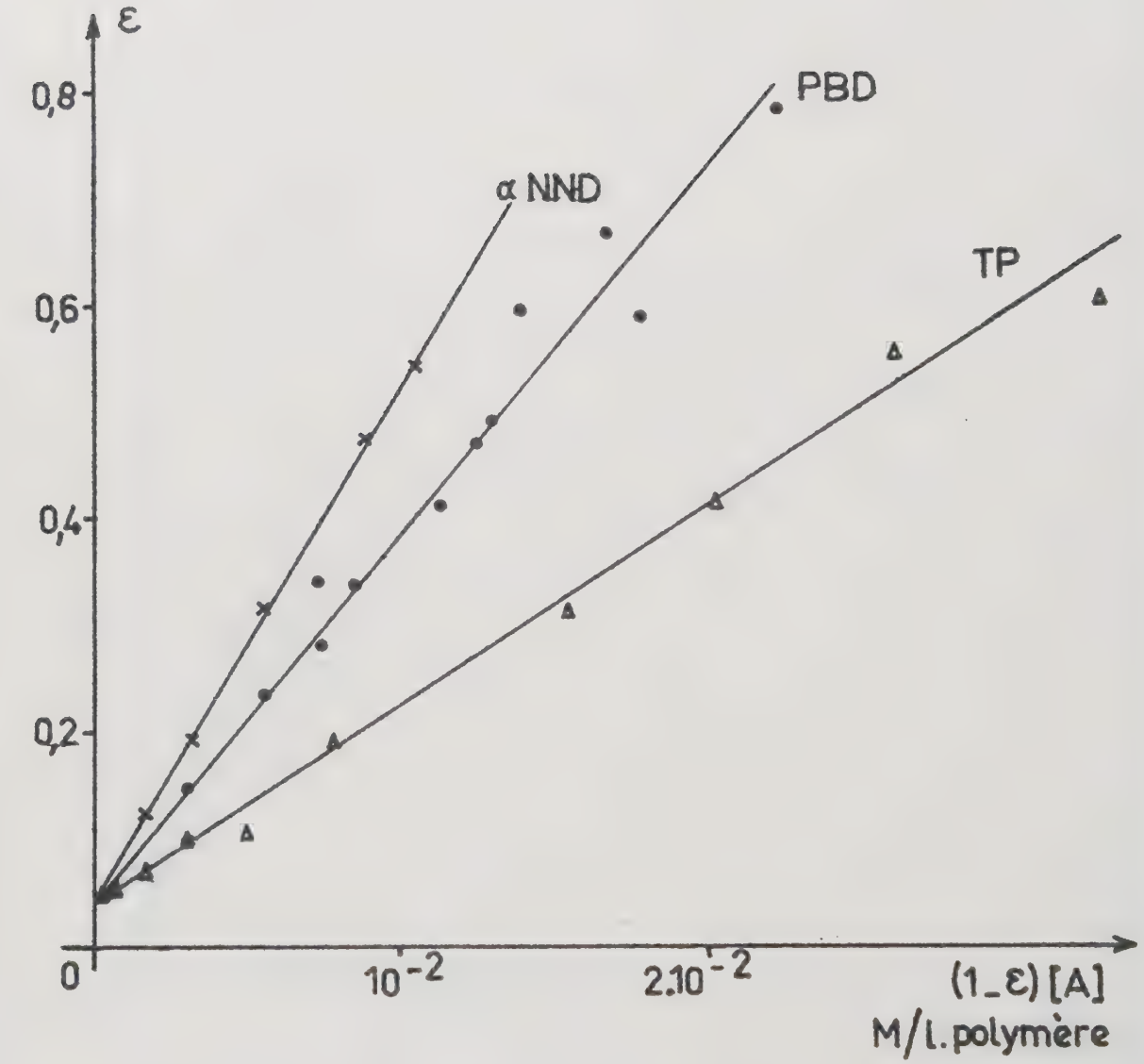


FIGURE 31 Variation de l'efficacité de transfert ε en fonction de la quantité (1_ε) [A] pour différentes substances dissoutes dans le polystyrène

où η_D est le rendement quantique de fluorescence de l'excimère pour une concentration [A] nulle, a la fraction de lumière, émise par D^* , qui est absorbée par le soluté.

L'efficacité totale de transfert, ε, devient alors :

$$\varepsilon = \varepsilon_{NR} + \varepsilon_R = \frac{a\eta_D + \tau_D k_t [A]}{1 + \tau_D k_t [A]} \qquad (40)$$

Cette relation montre que l'efficacité de transfert doit tendre vers l'unité lorsque la teneur en accepteur d'énergie augmente, ce que l'on observe bien expérimentalement (figure 30) avec l'un des trois solutés utilisés (α-NND), dans le domaine de concentration exploré.

b) Détermination du rendement quantique de fluorescence de l'excimère η_D.

Cette grandeur peut être déterminée à partir des résultats précédents. En effet, par suite de la valeur élevée des coefficients d'extinction des composés utilisés, le paramètre a est voisin de l'unité lorsque [A] est supérieur à 10^{-4} M, et dans ce cas l'expression (40) peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon = \eta_D + \tau_D k_t [A] (1-\varepsilon) \qquad (41)$$

laquelle prévoit une variation linéaire de ε en fonction de [A](1-ε), qui est vérifiée pour les trois solutés (figure 31),

T A B L E A U VI

Soluté	$\tau_D k_t$ (M^{-1})	$[A_o]_{exp}$ (M)	$R_{o\ exp}$ (Å)	R_{oD} (Å)	$R_{oM}(\eta_M)^{-1/6}$ (Å)
TP (p-terphényle)	18,5	11.10^{-2}	15,3	12,4	29,5
PBD (phényl-2 p-biphényl-5 oxadiazole 1,3,4)	34	6.10^{-2}	18,7	17,5	32
αNND (di(1-naphtyl)-2,5 oxadiazole 1,3,4)	47	$4,4.10^{-2}$	20,8	18,5	25,5

compte tenu de ce que les points expérimentaux sont assez imprécis pour des valeurs élevées de ε, en raison de l'incertitude que l'on a alors sur la quantité $(1-\varepsilon)$.

L'ordonnée à l'origine, commune aux trois droites, donne pour η_D une valeur de 0,04, en bon accord avec celle signalée par BASILE [46] pour le rendement quantique du polystyrène et proche aussi de celle (0,03) que nous avons pu estimer à partir du spectre de fluorescence du polymère pur.

Ce résultat permet d'évaluer la constante de vitesse k_{fD} d'émission de l'excimère :

$$k_{fD} = \frac{\eta_D}{\tau_D} \simeq 2.10^6 \ s^{-1}$$

laquelle est ainsi trouvée voisine de celle obtenue par BRAGA[60] pour les excimères du toluène ($k_{fD} = 1,8.10^6 \ s^{-1}$) et du même ordre de grandeur que celle de l'éthylbenzène ($k_{fE}=k_{fM}=5,5.10^6 s^{-1}$). Cette dernière constatation justifie l'hypothèse, faite précédemment, que les moments dipolaires du monomère M* et de l'excimère D*, pour la transition $S_1 \rightarrow S_o$ sont peu différents.

c) Détermination des efficacités de transferts radiatif ε_R et non radiatif ε_{NR}-

Les pentes des droites de la figure 31 fournissent les valeurs des produits $\tau_D k_t$ (tableau VI), lesquelles permettent de

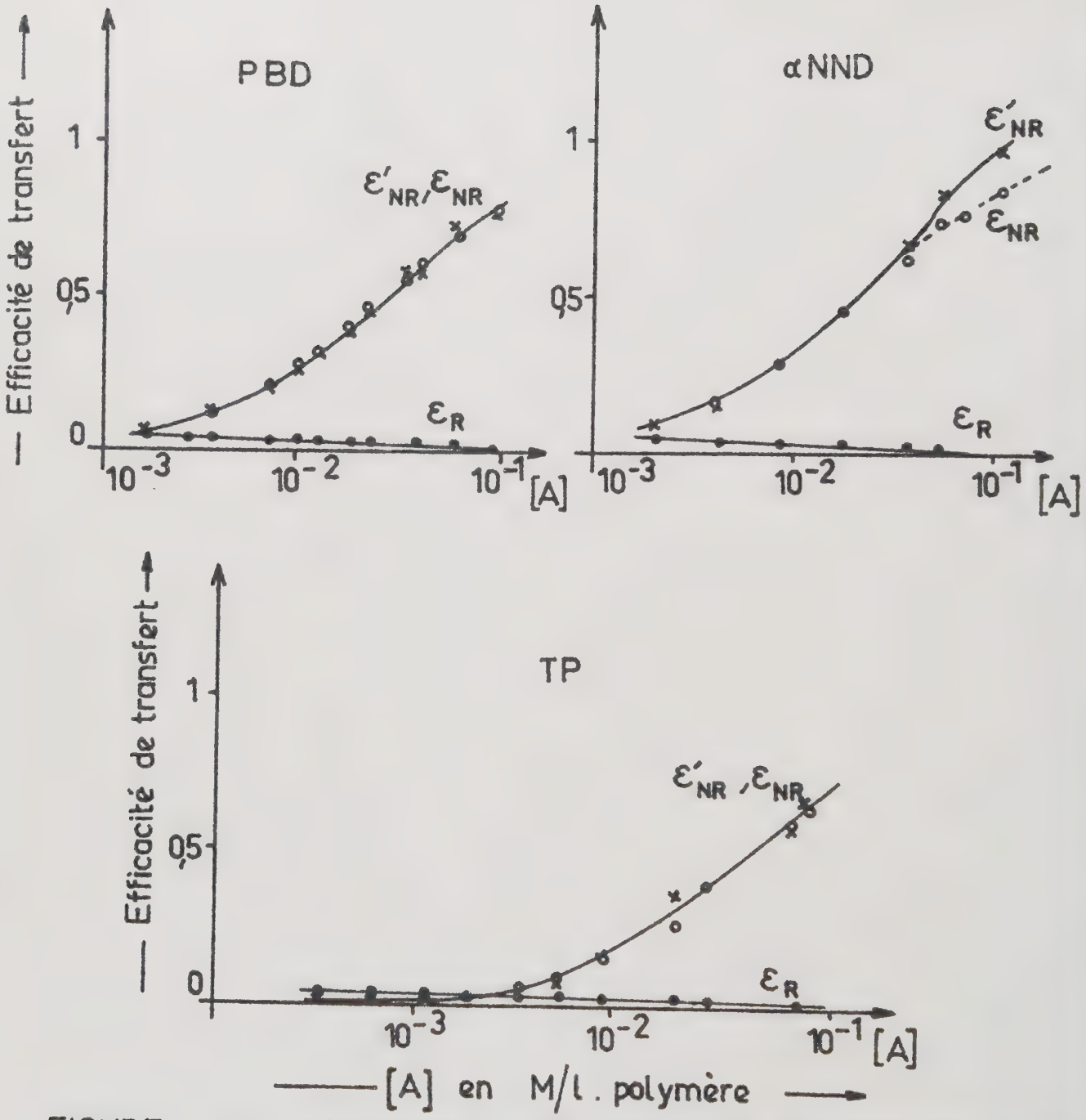


FIGURE 32 Détermination de l'efficacité de transfert radiatif et non radiatif à l'aide des relations :

- o $\varepsilon_{NR} = \dfrac{\tau_D\, k_t\, [A]}{1+\tau_D\, k_t [A]}$ • $\varepsilon_R = \dfrac{\eta_D}{1+\tau_D\, k_t [A]}$
- × $\varepsilon'_{NR} = \varepsilon - \varepsilon_R$ où ε est la valeur expérimentale de l'efficacité de transfert globale

calculer à l'aide des relations (38) et (39), la fraction a étant prise égale à l'unité, les efficacités ϵ_{NR} et ϵ_R aux différentes concentrations en soluté. Les résultats indiqués sur la figure 32 montrent que, sauf aux faibles teneurs, le passage de l'énergie résulte essentiellement d'une interaction de résonance entre donneur et accepteur. Sur la même figure, nous avons représenté les valeurs de l'efficacité de transfert non radiatif ϵ'_{NR} obtenues en soustrayant du rendement global ϵ mesuré expérimentalement celles de ϵ_R calculées pour le processus radiatif. On constate que dans le cas de α-NND, l'égalité $\epsilon_{NR} = \epsilon'_{NR}$ ne semble pas vérifiée aux concentrations élevées, pour lesquelles on a $\epsilon'_{NR} > \epsilon_{NR}$. Cette anomalie pourrait être attribuée au fait que, comme nous l'avons déjà signalé, les relations (37) et (38) sous-estiment le transfert non radiatif lorsque ce dernier s'approche de l'unité, et conduisent donc à des valeurs de ϵ_{NR} trop faibles. C'est pourquoi nous avons comparé la variation de ϵ'_{NR}, en fonction du rapport $[A]/[A_o]$, à celle prévue par l'expression rigoureuse (34), la grandeur $[A_o]$ (tableau VI) étant donnée pour chaque soluté par :

$$[A_o] = \frac{\beta}{\tau_D k_t} = \frac{2,05}{\tau_D k_t}$$

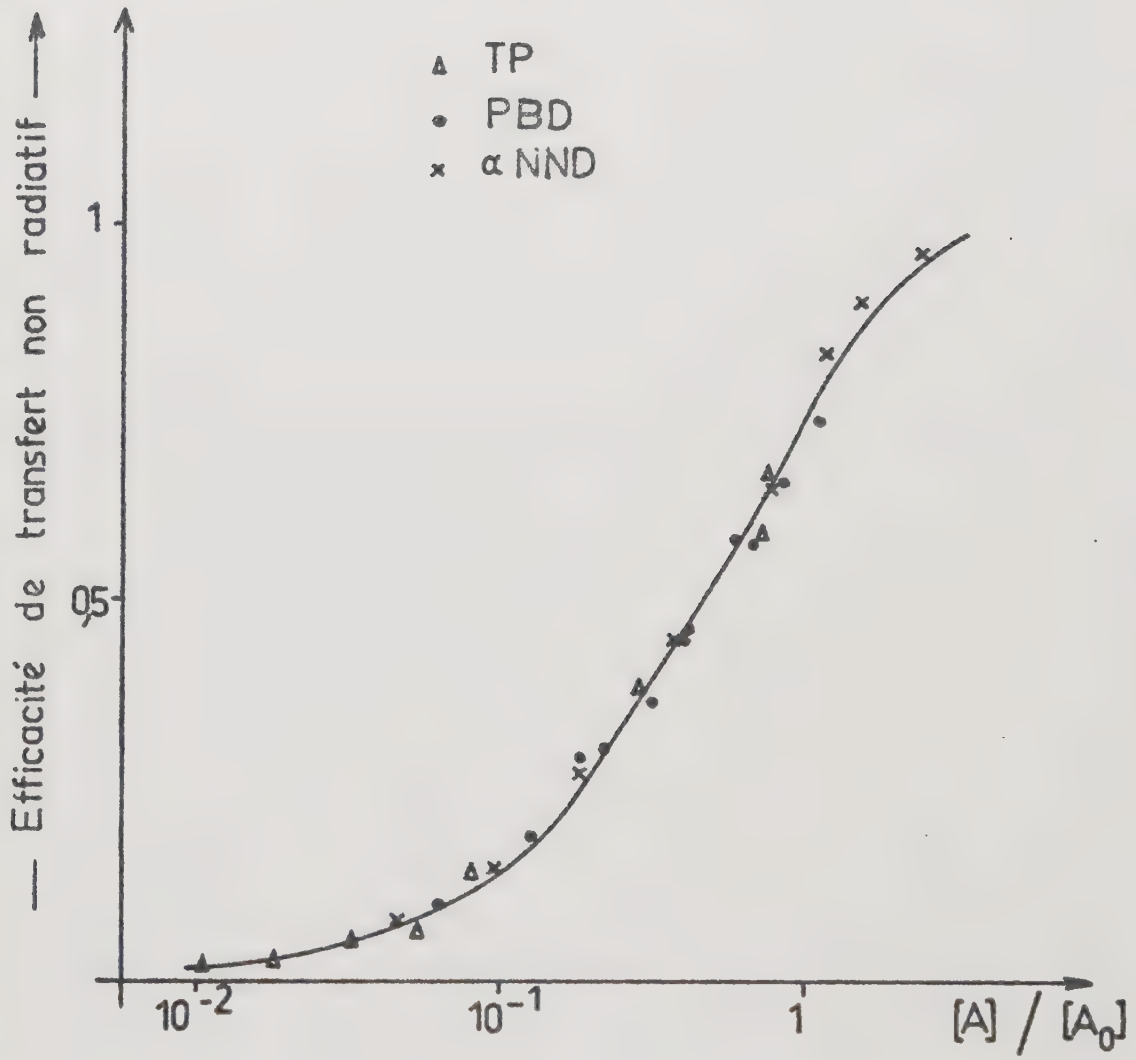


FIGURE 33 Variation de l'efficacité de transfert non radiatif en fonction du rapport [A] / [A₀]

—— courbe théorique calculée à l'aide de la relation (34) donnant ε_{NR}

▲ , • , × , valeurs expérimentales (ε'_{NR}) placées sur la courbe en prenant $[A_0] = 11.10^{-2}$ M pour TP ; 6.10^{-2} M pour PBD et $4,4.10^{-2}$ M pour αNND

La figure 33 montre qu'alors les points expérimentaux (ε'_{NR}) relatifs à α-NND se superposent mieux à la courbe théorique dans tout l'intervalle de concentration.

Ce bon accord semble donc vérifier l'hypothèse d'un transfert par résonance dipôle-dipôle et indiquer par ailleurs, que la migration de l'énergie dans le solvant ne doit pas être un processus important dans le cas du polystyrène solide, car la formule (34) a été établie pour des molécules acceptrices et donatrices immobiles. Il est à noter que quelques résultats de mesures de déclin de la luminescence semblent également en faveur de l'absence d'un déplacement rapide de l'énergie dans le milieu. En effet nous avons observé qu'en présence d'une faible concentration en soluté la décroissance de la luminescence s'écarte rapidement d'une variation exponentielle, phénomène prévu par la relation (36) donnant i(t). Néanmoins il ne nous a pas été possible de retirer des informations précises de l'analyse de ces courbes en raison essentiellement du fait que l'émission du polystyrène pur ne suit pas non plus une loi exponentielle.

2) Discussion des valeurs de R_o

Connaissant les concentrations critiques $[A_o]$, on peut déterminer les distances critiques R_o à l'aide de la relation (35). Les valeurs obtenues ($R_{o\ exp}$) sont indiquées dans le

tableau VI: elles sont du même ordre de grandeur (15-20 Å) que celles observées dans le cas du transfert d'énergie solvant-soluté dans les scintillateurs liquides.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles que l'on peut calculer à partir des caractéristiques spectrales du donneur et de l'accepteur, dans l'hypothèse d'un transfert par résonance dipolaire, à l'aide de l'expression (33).

Le donneur d'énergie étant supposé être l'excimère, les distances critiques R_{oD} théoriques ont été estimées en prenant $\eta_D = 0,04$ et en adoptant, pour l'indice de réfraction n du polystyrène à 330 nm (longueur d'onde moyenne d'émission des dimères) la valeur de 1,67, calculée par HIRAYAMA [23] à l'aide de la formule approchée de Cauchy. La distribution spectrale $f_D(\bar{\nu})$ est donnée par le spectre de fluorescence du film de polystyrène (figure 25, chapitre 3). Quant aux coefficients d'extinction $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ du soluté, nous avons supposé qu'ils étaient peu différents dans le polymère de ceux mesurés dans le cyclohexane. Les résultats obtenus pour les trois solutés sont indiqués dans le tableau VI (4ème colonne). On constate que les distances critiques R_{oD} calculées sont bien du même ordre de grandeur (± 10 % ou 20% près) que celles obtenues expérimentalement. De plus la variation de $R_{o\ exp}$ et R_{oD} est la même

lorsqu'on passe d'un soluté à l'autre, les valeurs les plus grandes étant observées pour α-NND, les plus faibles pour le terphényle.

Envisageons maintenant le cas où le donneur est un segment excité M^* . Il n'est pas possible ici d'évaluer la distance critique R_{oM} à l'aide de la relation (33) puisqu'on ne connait pas le rendement quantique η_M du maillon élémentaire, mais on peut déterminer le produit $R_{oM}(\eta_M)^{-1/6}$ qui lui est proportionnel. Les valeurs de cette quantité sont reportées dans la dernière colonne du tableau VI: on voit que la variation en fonction de la nature du soluté est différente de celle que l'on obtient expérimentalement, R_{oM} étant maximal pour PBD et minimal pour αNND.

Ces deux séries de résultats nous amènent donc à conclure que le transfert polystyrène - soluté s'effectue bien, comme nous l'avions supposé, à partir de l'excimère du solvant.

Il reste encore à discuter de l'éventualité d'un déplacement de l'énergie dans le milieu, avant le passage de celle-ci sur le composé fluorescent. Le fait que la valeur expérimentale $R_{o\ exp}$ est supérieure à celle R_{oD} calculée à partir de l'expression (33) pourrait à première vue être considéré comme l'indice d'une faible migration. Néanmoins il faut remarquer

que, lors d'une étude du mécanisme de transfert soluté-soluté dans les scintillateurs plastiques, c'est-à-dire dans des conditions telles qu'un déplacement de l'énergie est impossible, ANDREESHCHEV et coll [96-98] ont constaté une différence analogue et du même ordre de grandeur (10 %) entre les distances R_o déterminées expérimentalement et calculées. Par ailleurs, on peut envisager qu'en ne considérant qu'un transfert dipolaire, on sous-estime l'efficacité du processus de passage de l'énergie car on néglige les interactions d'ordre supérieure. Un argument en faveur de cette hypothèse pourrait être le fait que nous observons le désaccord le plus grand entre R_{oD} et $R_{o\ exp}$ dans le cas du terphényle, soluté pour lequel la distance critique, donc l'interaction dipolaire, est la plus faible. Nous admettrons donc qu'une migration d'énergie, si elle existe, est un phénomène négligeable dans le cas du scintillateur plastique à base de polystyrène.

Notre étude du transfert d'énergie dans les scintillateurs plastiques nous conduit ainsi à des conclusions opposées à celles d'HIRAYAMA [23]. Cet auteur, en effet, a proposé un mécanisme selon lequel le passage de l'énergie du solvant au soluté a lieu à partir du maillon élémentaire de la chaîne et fait suite à une migration de l'excitation dans le substrat.

Il convient cependant de remarquer qu' HIRAYAMA examiné essentiellement l'extinction de la luminescence d'échantillons de polystyrène, renfermant ou non un composé fluorescent, (diphénylanthracène : DPA) par certains dérivés halogénés du benzène, et l'interprétation que donne cet auteur de ses résultats, nous semble pouvoir être discutée à plusieurs points de vue.

Sur le plan expérimental tout d'abord, les causes d'erreurs doivent être plus importantes lorsqu'on utilise des inhibiteurs halogénés, lesquels, comme nous l'avons vu, peuvent subir une décomposition thermique (ou une évaporation) lors de la polymérisation. De plus, les échantillons étudiés renfermaient du styrène résiduel ; dans ses expériences en absence de DPA, l'auteur tient compte de la présence de ce composé (en examinant l'effet de l'inhibiteur sur le transfert polystyrène - styrène), mais il la néglige lorsqu'il opère en présence de soluté fluorescent.

En ce qui concerne l'analyse des résultats eux-mêmes, les conclusions de HIRAYAMA reposent principalement, comme les nôtres d'ailleurs, sur une discussion des ordres de grandeur des constantes d'inhibition. Trouvant que les probabilités d'extinction estimées pour une interaction avec le monomère

sont plus proches des valeurs expérimentales que celles, nettement inférieures, relatives à un transfert excimère-inhibiteur, il en déduit que le passage de l'énergie a lieu à partir du segment et qu'il y a migration d'énergie. Or le calcul effectué par cet auteur surestime la distance critique R_{oM} puisqu'il identifie le rendement quantique du maillon à celui de l'éthylbenzène, en négligeant toute compétition avec la formation très efficace d'excimères. Par ailleurs, dans le cas d'une interaction polystyrène - inhibiteur, le donneur (segment ou excimère) et l'accepteur ont l'un et l'autre des moments de transition dipolaires faibles ; dans ces conditions, le transfert a lieu à courte distance (des valeurs de R_o de 3 à 5 angströms ont été obtenues) et ne peut plus être considéré comme étant essentiellement de nature dipolaire [4]. La formule de Förster, valable uniquement dans ce dernier cas, n'est alors plus adaptée au problème étudié et conduit à des valeurs de R_o erronées. Notons à ce propos que cet auteur trouve, pour l'extinction de la fluorescence du styrène, un effet nettement plus important que ne le faisait prévoir la distance critique R_o qu'il avait calculée.

Il nous semble donc que l'action des inhibiteurs est un phénomène trop complexe pour pouvoir être actuellement interprété de manière précise. C'est d'ailleurs l'une des raisons qui nous a conduits à effectuer notre étude en présence de solutés fluorescents.

En conclusion de notre analyse, il ressort que le passage de l'énergie d'excitation du polystyrène à un soluté fluorescent résulte essentiellement d'une interaction dipolaire entre ce dernier et l'excimère et que, de plus, ce processus ne semble pas être précédé, contrairement au cas des scintillateurs liquides, d'une migration de l'énergie dans le solvant. Ces résultats sont en bon accord avec l'interprétation que nous avons donnée des propriétés spectrales du polystyrène solide, selon laquelle il y a disparition très rapide des segments excités par piégeage de l'énergie sur les excimères.

C H A P I T R E VI

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES : Radiorésistance et temps de déclin

Nous avons souligné dans l'introduction l'intérêt que présentent en physique nucléaire les scintillateurs plastiques qui, outre leur facilité de préparation et d'emploi, possèdent les avantages communs à tous les scintillateurs organiques, notamment : rapidité, possibilité de détection de neutrons et de discrimination de particules.

Au cours de notre travail, nous avons été amenés à étudier, d'un point de vue essentiellement pratique, un certain nombre de propriétés de ces détecteurs. Nous ne rapporterons ici que les principaux résultats obtenus dans deux domaines importants :

- l'effet de fortes doses de rayonnements γ sur le rendement lumineux du scintillateur et les propriétés optiques de ses composants.

- la rapidité de la réponse à l'excitation ainsi que la possibilité dans certains cas de mettre à profit, pour l'identification des particules, l'influence de la nature de celles-ci sur la loi de déclin de la scintillation.

I. EFFET DES RAYONNEMENTS γ SUR LES CARACTERISTIQUES DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES

Toute substance soumise aux particules ionisantes subit des dégradations dont la nature peut être physique (défauts de structure, réticulation d'un polymère...) ou chimique (dissociation moléculaire, polymérisation...). Dans le cas des composés utilisés comme scintillateurs, ces dommages entraînent une modification des propriétés spectrales et le plus souvent une diminution du rendement lumineux. L'effet du rayonnement variant avec la composition du détecteur, nous avons étudié différents scintillateurs, contenant un ou plusieurs solutés fluorescents de natures diverses. Le but de ce travail était de rechercher des scintillateurs très stables pouvant être employés dans des flux de rayonnements intenses, et de déterminer les caractéristiques dont les variations en fonction de l'énergie absorbée peuvent être mises à profit en dosimétrie.

1) Conditions expérimentales

Les scintillateurs plastiques utilisés étaient tous à base de polystyrène et ont été préparés selon la méthode de polymérisation précédemment décrite, la durée de chauffage étant d'une dizaine de jours. L'opération de recuit n'a pas été effectuée.

Comme solutés, nous avons employé les composés suivants : p-terphényle (TP), diphényl-1,4 butadiène (DPB), tétraphényl-1,1 , 4,4 butadiène (TPB), diphényl-1,6 hexatriène (DPH), diphényl-2,5 oxazole (PPO), p-di(phényl-5 oxazolyl-2) benzène (POPOP) et phényl-5 α-naphtyl-2 oxazole (αNPO). Etant de qualité dite "pour scintillation", ces produits n'ont pas été purifiés.

Les irradiations ont été effectuées au moyen d'une source de ^{60}Co d'activité voisine de 3500 Ci ("Gammacel 220"). Le débit de dose était de 0,27 Mrad.h^{-1}.

Pour évaluer les variations du rendement lumineux avec la dose d'irradiation, nous avons mesuré le courant d'anode délivré par un photomultiplicateur sur la cathode duquel était posé le scintillateur plastique de forme cylindrique. L'excitation était fournie par le rayonnement γ d'une source de ^{60}Co.

2) Radiolyse du polystyrène

Dans une première étape, nous avons examiné l'influence des rayonnements γ sur les caractéristiques spectrales du polystyrène irradié en l'absence de soluté. Bien que la présence de groupements phényles confère à ce polymère une très grande radio-

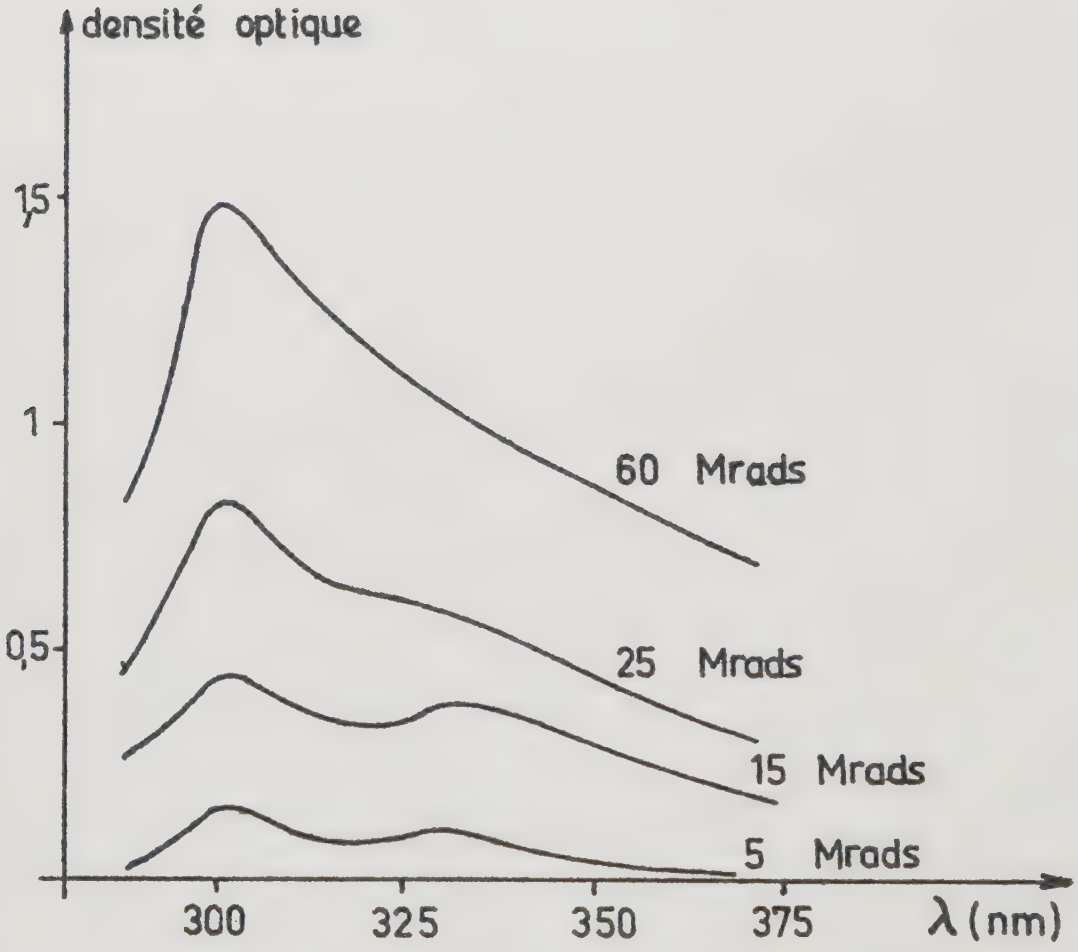


FIGURE 34 Spectres d'absorption des produits de radiolyse du polystyrène (épaisseur des échantillons : 1,2 mm)

résistance, il apparaît néanmoins, sous l'effet de fortes doses, une nouvelle bande d'absorption située au-delà de celle due au noyau benzénique et s'étendant jusque dans le visible, responsable de la coloration jaune que prend l'échantillon irradié. Sur la figure 34, nous avons représenté le spectre d'absorption des produits de radiolyse du polystyrène, obtenu en comparant deux échantillons de polymère de même épaisseur (1,2 mm) dont l'un seulement a été soumis au flux γ. On remarque la présence d'un pic à 300 nm, d'importance croissante avec la dose, et d'un second maximum aux environs de 330 nm. Ce dernier devient de moins en moins net lorsque l'énergie absorbée augmente, et il disparaît complètement au-delà de 25 Mrads, sans doute masqué en grande partie par le fond continu de la bande centrée sur 300 nm. N'ayant pas effectué de recherches pour déterminer la nature des produits formés par radiolyse, nous ne pouvons proposer pour ces constatations que l'interprétation qualitative suivante. Tout se passe comme si l'irradiation donnait naissance à un produit X (absorbant à 330 nm) lequel, par radiolyse ou par réaction bimoléculaire, engendrerait un composé Y auquel serait dû le pic situé à 300 nm. La concentration en produit X augmenterait alors en début d'irradiation, jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle le taux

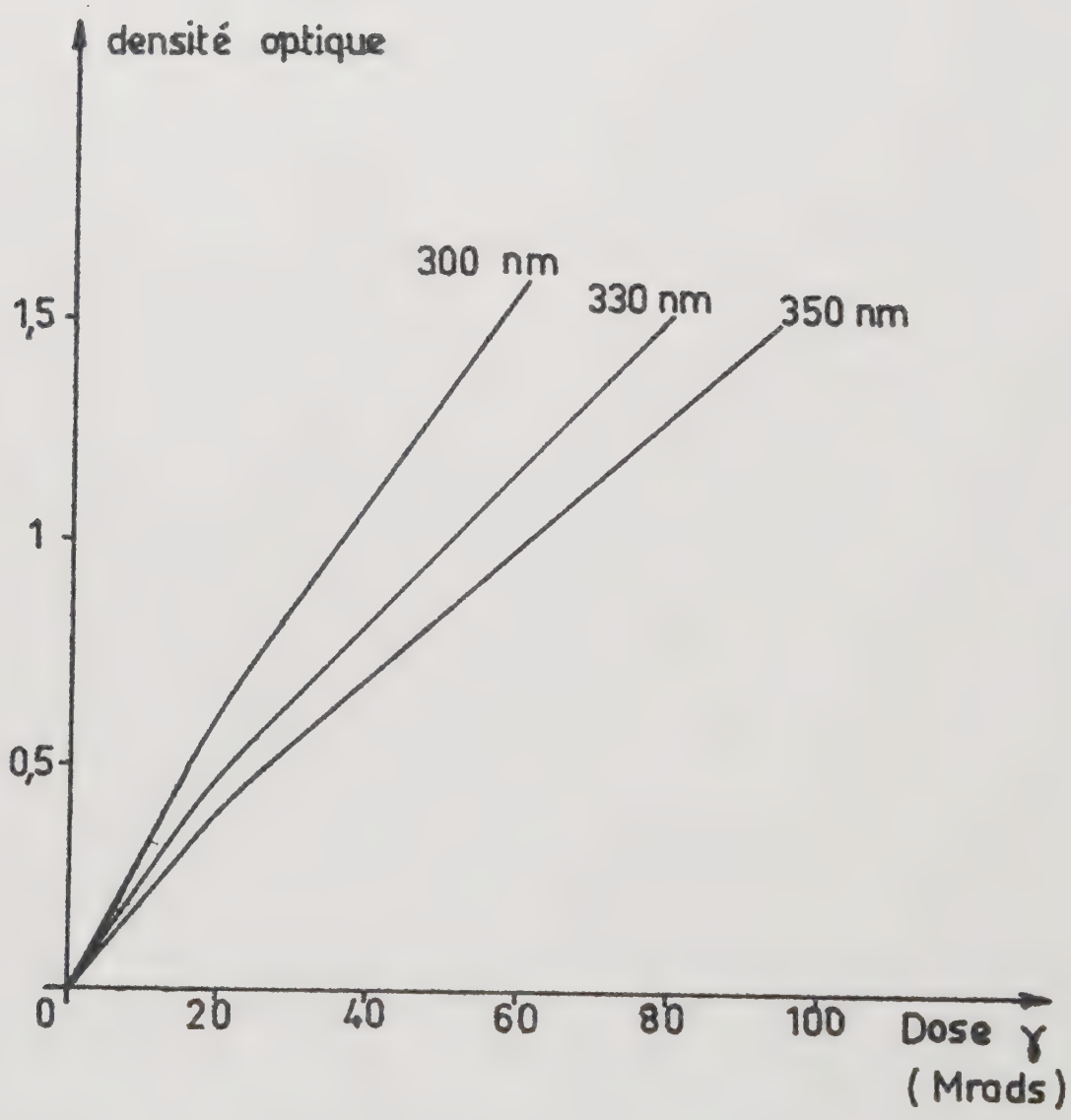


FIGURE 35 Variation, en fonction de la dose, de la densité optique des produits de radiolyse du polystyrène pour différentes longueurs d'onde
(épaisseur des échantillons : 1,2 mm)

de disparition de X est égal à celui de formation de cette substance. On atteint alors un régime stationnaire et l'on n'observe plus que l'accroissement de la teneur en composé Y.

La figure 35 montre que pour une longueur d'onde donnée la densité optique est proportionnelle à la dose jusqu'aux environs de 20 Mrads, valeur au-delà de laquelle l'augmentation, toujours linéaire, se fait avec une pente plus faible. Nous avons de plus remarqué qu'après irradiation l'intensité de la bande d'absorption décroît au cours du temps. Ce phénomène attribuable selon DAY et STEIN [99] à la diffusion de l'oxygène dans la masse plastique, est cependant assez lent : la variation observée après quatre heures, à température ordinaire, est inférieure à 5 %. L'ensemble de ces observations est en bon accord avec celles signalées par FOWLER et DAY [100].

Quelle qu'en soit l'explication, ces résultats sont reproductibles et peuvent être mis à profit pour déterminer des doses élevées de rayonnements γ. La diminution de la densité que l'on observe après la fin de l'irradiation est trop lente (environ 1 % par heure) pour entraîner des erreurs appréciables d'évaluation.

2) Variation du rendement lumineux de différents scintillateurs plastiques

En vue de sélectionner des scintillateurs radiorésistants, nous avons examiné l'effet des rayonnements sur une série d'échantillons contenant différentes concentrations de p-terphényle,

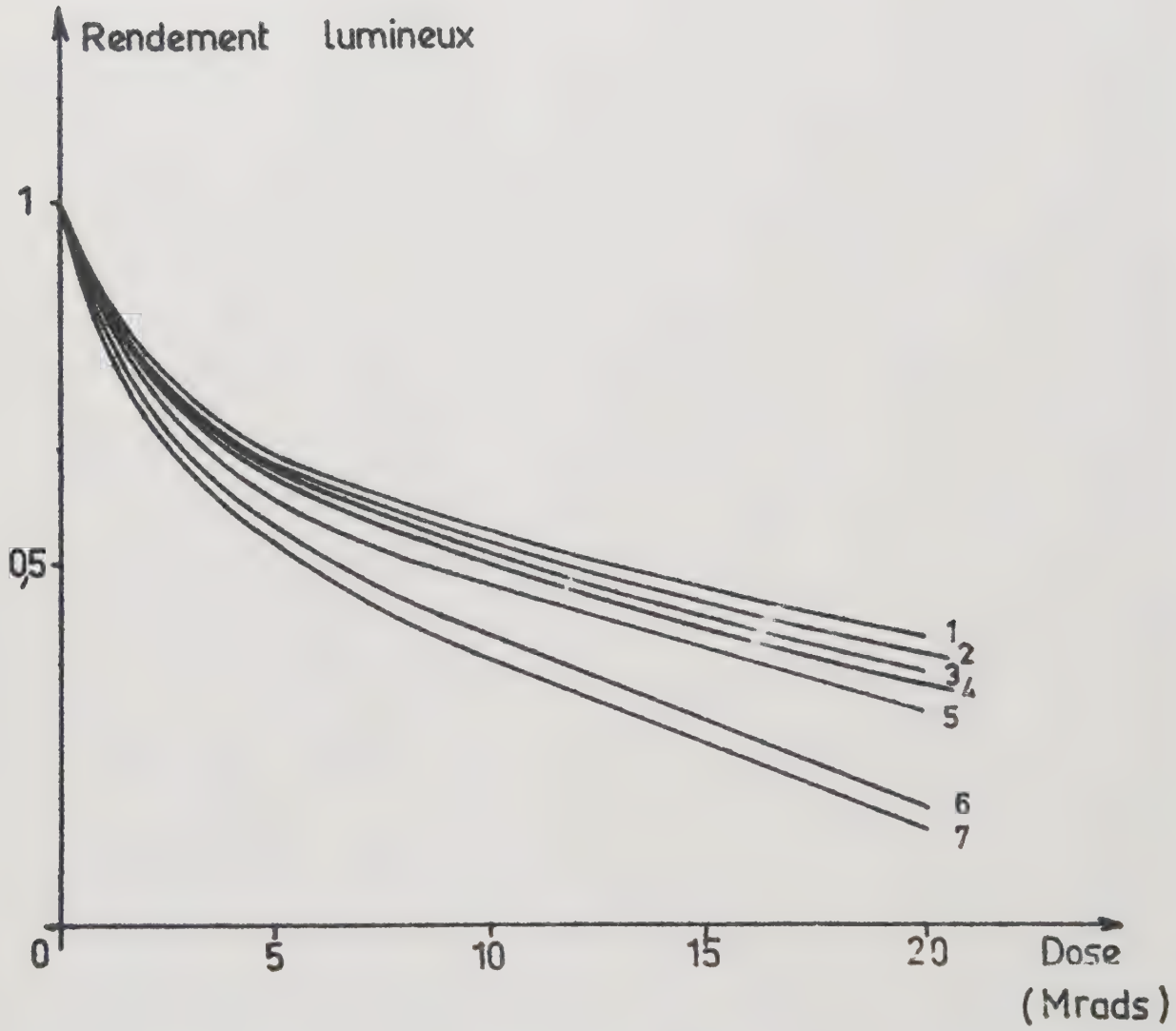


FIGURE 36 Effets de la dose de rayonnements Y sur le rendement lumineux de divers scintillateurs plastiques (résultats normalisés pour une dose nulle)

Solvant : polystyrène _ Soluté primaire : TP (40 g/l)
Soluté secondaire : 1) TPB (0,2 g/l); 2) DPH (0,2 g/l);
3) DPB (0,2 g/l); 4) néant ; 5) POPOP (0,2 g/l) ;
6) α NPO (0,2 g/l) ; 7) PPO (0,2 g/l)

soluté choisi en raison de sa très grande stabilité vis-à-vis des radiations ionisantes. Nous avons constaté que la dose nécessaire pour diminuer de moitié le rendement de scintillation du détecteur augmente avec la teneur en p-terphényle, et ce jusqu'à 40 g/l (limite de solubilité). Le soluté a donc sur le substrat un effet "radioprotecteur" qui s'interprète bien en considérant le mécanisme de la radioluminescence. On a vu, en effet, que l'énergie du rayonnement incident est rapidement convertie en énergie d'excitation électronique des molécules de solvant, puis transmise à celles de soluté. Or le processus de transfert d'énergie, d'autant plus efficace que la teneur en substance dissoute est grande, a pour effet de réduire la durée de vie des molécules excitées du solvant et, par suite, de diminuer la probabilité de dissociation de celles-ci.

Sur la figure 36 (courbe 4), nous avons représenté la variation du rendement lumineux d'un scintillateur plastique, contenant 40 g/l de p-terphényle, en fonction de la dose d'irradiation. La diminution de l'efficacité de scintillation est due en partie à l'absorption de la fluorescence du soluté par les produits de radiolyse du solvant. Pour obtenir des détecteurs moins sensibles à l'action du rayonnement, on a donc intérêt à réduire les phénomènes de réabsorption en adjoignant au p-terphényle un soluté secondaire dont l'émission est décalée vers les grandes

longueurs d'onde. La figure 36 montre qu'on obtient bien le résultat escompté avec TPB, DPH et DPB. Par contre, avec POPOP, αNPO et PPO, on constate au contraire une variation plus importante de l'efficacité de détection qu'avec le p-terphényle seul, ce qu'on doit sans doute attribuer à une action inhibitrice des produits de radiolyse de ces composés, moins stables que les autres en raison de la présence dans leurs molécules du noyau oxazole.

De cette étude, il ressort que la composition du scintillateur influe notablement sur sa radiosensibilité. De tous les systèmes examinés, le plus stable s'est avéré être une solution, dans le polystyrène, de p-terphényle (40 g/l) et de tétraphénylbutadiène (0,2 g/l). Notons toutefois que, pour réaliser des détecteurs devant être utilisés dans des flux de rayonnements γ importants, on a intérêt à employer des scintillateurs liquides, dont la stabilité est environ 10 fois plus grande que celle des plastiques (101).

4) Luminescence spontanée des échantillons irradiés

En plus des effets que nous venons de mentionner, les scintillateurs plastiques présentent, après irradiation, une coloration particulière : teinte brune provoquée par la radiolyse du solvant, à laquelle se superpose une teinte dépendant de la nature du soluté. On observe également, phénomène déjà constaté dans le

cas de nombreux polymères [102-104], une luminescence spontanée, de faible intensité, dont les principales caractéristiques sont ici les suivantes :

- le spectre d'émission est celui du soluté ;

- le rapport de l'énergie émise sous forme de lumière à l'énergie reçue durant l'irradiation est très faible (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10}) ;

- le déclin de la luminescence peut être décrit par une somme de deux fonctions exponentielles dont les constantes de temps τ_1 et τ_2 sont indépendantes de la nature du soluté et respectivement voisines de 5 et 20 mn à température ordinaire.

Cette luminescence - ainsi d'ailleurs que les phénomènes de coloration signalés ci-dessus - doit être attribuée à la présence d'électrons secondaires piégés dans la masse plastique. Ceux-ci, en se recombinant avec les ions, donnent naissance à des molécules activées de polystyrolène, lesquelles peuvent transmettre leur énergie d'excitation au soluté fluorescent par un mécanisme analogue à celui qui intervient dans le processus de scintillation. L'existence de deux composantes dans la courbe de déclin de l'émission indique que l'on est en présence de deux sortes de pièges, ce qui est, d'ailleurs, confirmé par le fait que nous avons observé deux pics distincts (à - 150 et - 120°C) sur la

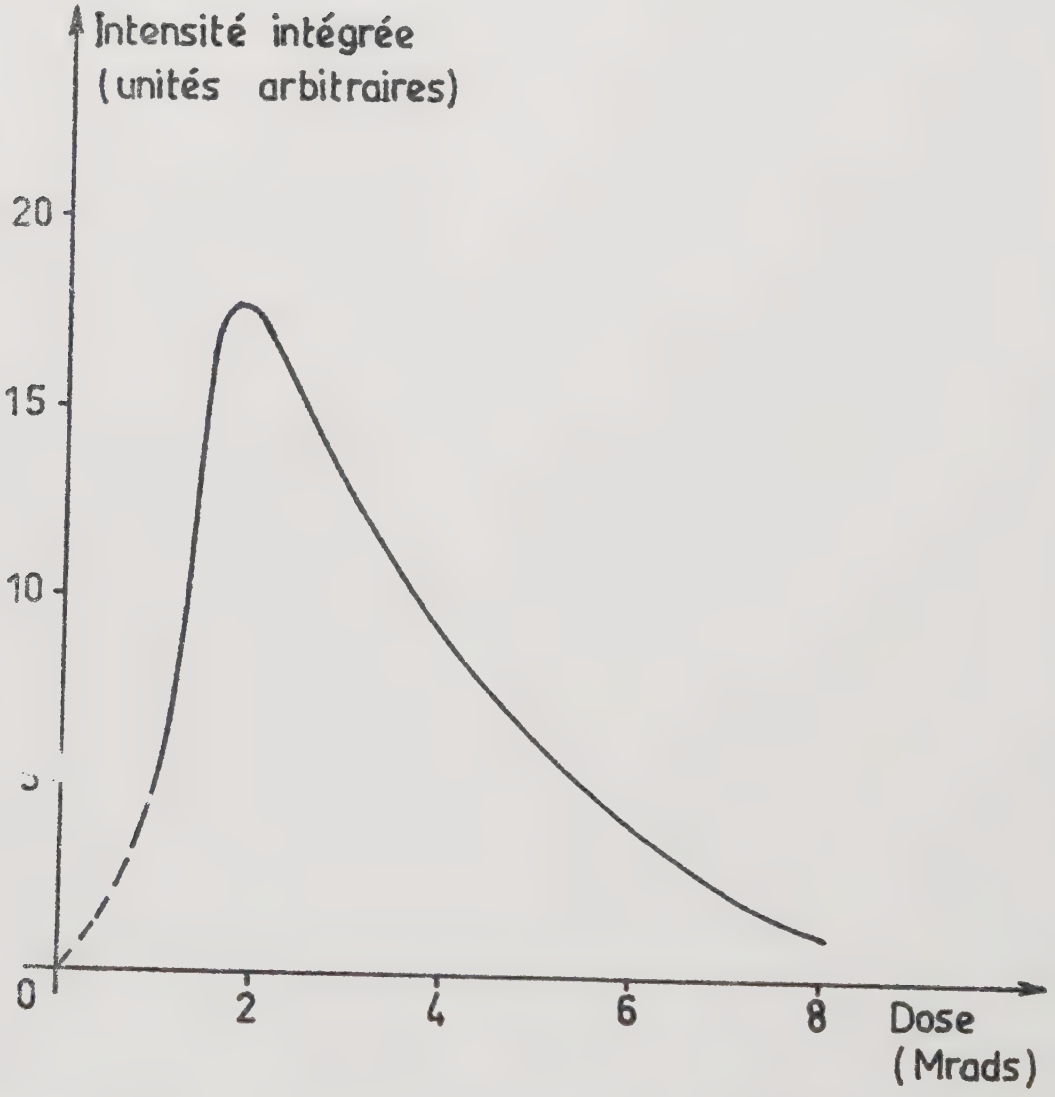


FIGURE 37 Variation, en fonction de la dose, de la quantité de lumière émise après irradiation aux rayonnements γ
Scintillateur: Polystyrène - TPB (30 g/l)

courbe de thermoluminescence. Pour évaluer l'énergie nécessaire pour libérer l'électron du piège on a enregistré les courbes de déclin à différentes températures (comprises entre -150 et -20°C), et déterminé, pour chacune d'elles, les valeurs des deux constantes de temps τ_1 et τ_2. En utilisant la relation [102] :

$$\frac{1}{\tau} = K\, e^{-E/kT}$$

où K est un facteur de fréquence et k la constante de Boltzmann, on a obtenu : $E_1 = 0{,}3$ eV et $E_2 = 0{,}4$ eV. Ces valeurs sont voisines de celles citées par MAGAT dans le cas d'autres composés organiques tels que le polyéthylène [105].

En vue de rechercher une application éventuelle de cette émission à la dosimétrie, on a examiné la variation de son intensité intégrée (quantité totale de lumière émise après irradiation) en fonction de la dose reçue. La figure 37 montre que cette variation ne suit pas une loi simple : après une partie croissante (due à l'augmentation du nombre d'électrons piégés), la courbe représentative passe par un maximum, dont l'emplacement dépend de la nature du soluté [1,5 Mrad avec TPB à 15 g/l ; 5,5 Mrads avec TP (40 g/l) + TPB (0,2 g/l)]. La décroissance de l'intensité intégrée aux doses plus élevées provient sans doute de l'absorption de la luminescence par les produits de radiolyse, dont la con-

centration augmente continuellement durant l'irradiation ; l'intensité de cette absorption dépendant du domaine spectral de l'émission, la position du maximum variera d'un soluté à l'autre.

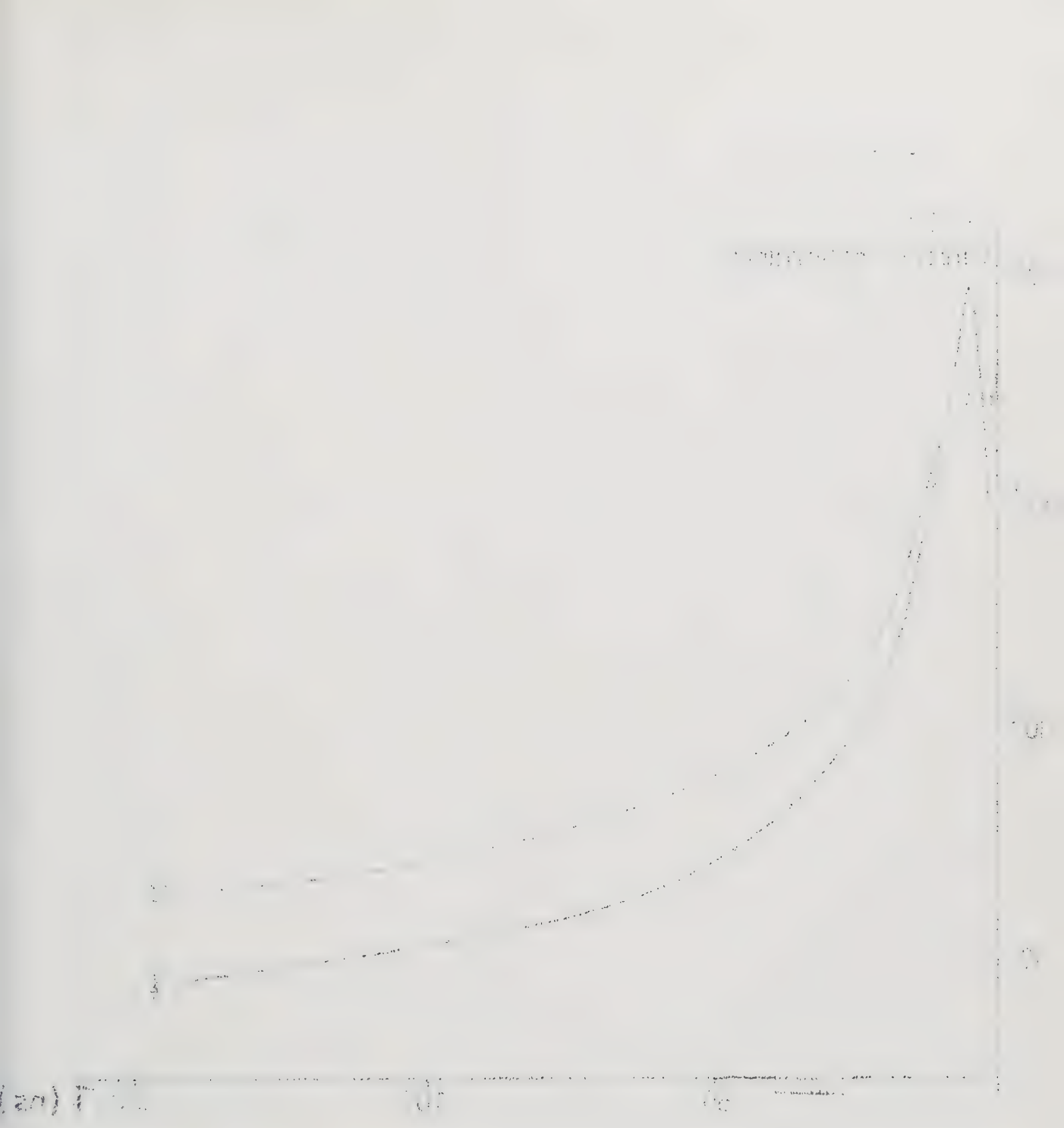
II. DECROISSANCE DE LA RADIOLUMINESCENCE DE DIVERS SCINTILLATEURS PLASTIQUES.

Divers travaux consacrés à l'étude du déclin de la radioluminescence des détecteurs organiques ont mis en évidence l'existence de deux composantes : la première dite "rapide", est caractérisée par une intensité élevée et par une décroissance comparable à celle de la fluorescence du milieu, alors que la seconde (composante "lente"), moins intense, décroît beaucoup plus lentement, selon une loi non exponentielle. Comme nous l'avons déjà signalé, un intérêt des scintillateurs plastiques réside dans le fait que la constante de temps mesurée dans la partie initiale de la scintillation est très faible. Il était donc intéressant de mesurer la valeur de cette constante de décroissance pour un certain nombre d'échantillons. Par ailleurs, l'existence d'une composante lente, dont l'importance relative dépend de la nature et de l'énergie de la particule incidente, est souvent mise à profit pour effectuer une discrimination des rayonnements nucléaires. Aussi avons-nous examiné la possibilité de réaliser des scintillateurs plastiques utilisables pour de telles

expériences (qui se font généralement avec des monocristaux organiques tels que le stilbène).

1) Constantes de temps de décroissance de certains scintillateurs plastiques

Les courbes de déclin de la luminescence ont été tracées pour une excitation par des rayonnements γ (source de ^{60}Co) ou des particules α (source de ^{210}Po). Le dispositif expérimental employé, dont une description détaillée a été donnée par PFEFFER [48,106], est légèrement différent de celui cité précédemment. Notons simplement que le signal électrique synchrone de l'excitation est fourni ici par un photomultiplicateur qui reçoit la totalité de la lumière de fluorescence émise par le scintillateur et fonctionne dans les conditions normales d'utilisation. La résolution en temps de l'appareillage est nettement meilleure que dans le cas d'une excitation par un générateur d'éclairs lumineux car elle ne dépend pratiquement que des fluctuations du temps de transit des électrons dans le photomultiplicateur n'émettant qu'un seul photoélectron par scintillation (écart type voisin de 0,7 ns pour un tube DARIO 56 UVP). Par lecture directe des courbes expérimentales on peut déterminer des constantes de temps de l'ordre de la nanoseconde.



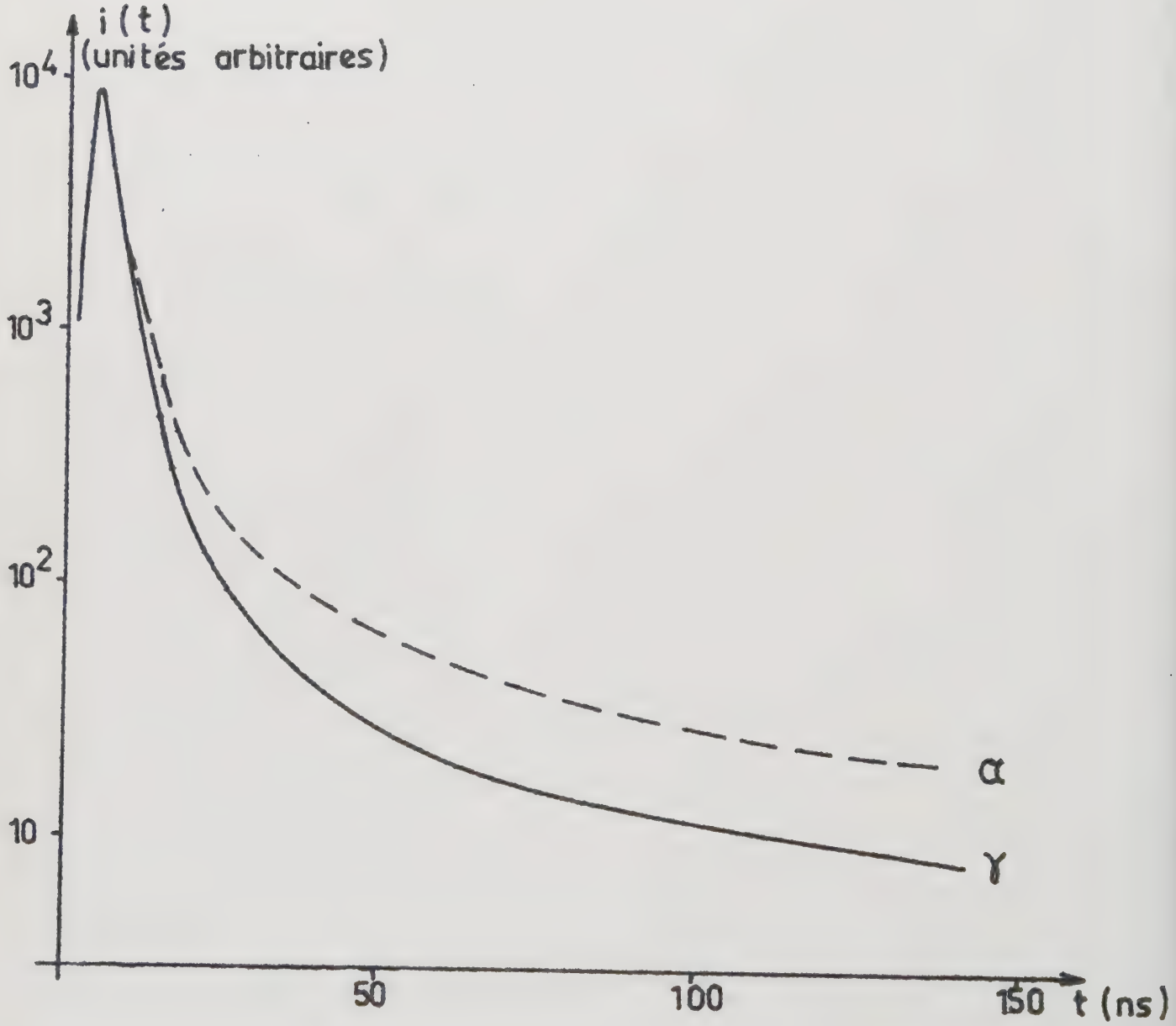


FIGURE 38 Courbes de décroissance de la luminescence de NE 102 excité par des particules α (---) ou des rayonnements γ (——)

TABLEAU VII

N°	Echantillon	τ_γ (ns)	τ_α (ns)	Hauteur d'impulsion (relative à NE 102)
1	NE 102 (a)	2,5	2,7	1
2	Naton 136 (b)	2	2	0,92
3	Pilot B (c)	2	2	0,70
4	SPF (d)		4,2	0,85
5	NE 103 (a)	11,5	12	0,7 - 0,8
6	PS + TP 10 % (a)		2,4	
7	PS + TP 20 % (a)		2,2	
8	PS + TP 30 % (a)		2	
9	PS + PPO 10 % (a)		3,2	
10	PS + PPO 20 % (a)		2,7	
11	PS + PPO 30 % (a)		2,6	
12	PVT + Br TP 1P g/l + POPOP 0,5 g/l (d)	2,9	2,9	
13	PVT + Br TP 20 g/l + POPOP 0,5 g/l (d)	2,3	2,4	~ 0,4
14	PVT + Br TP 30 g/l + POPOP 0,5 g/l (d)	2	2	
15	PVT + TP 20 g/l + αNNE 0,5 g/l (d)	3,6	3,9	0,83
16	+ αNPO 0,5 g/l (d)	3,3	3,5	0,9
17	+ αNBE 0,5 g/l (d)	2,8	2,8	1
18	+ αNOPON 0,5 g/l (d)	2,8	2,8	0,8
19	+ BOPOP 0,5 g/l (d)	2,4	2,6	0,9
20	+ POPOP 0,5 g/l (d)	2,5	2,7	1

- Scintillateurs fournis par : (a) Nuclear Enterprises ; (b) Nash et Thompson ; (c) Pilot Chemicals ; (d) Radiotechnique.
- Abréviations utilisées :
  Solvants : PS : polystyrène ; PVT : polyvinyltoluène
  Solutés primaires : TP : p-terphényle ; PPO : diphényl-2,5 oxazole ; Br TP : p-bromoterphényle
  Solutés secondaires : αNNE : di(α-naphtyl)-1,2 éthylène ; αNPO : phényl-5 α-naphtyl-2 oxazole ; αNBE : α-naphtyl-1 biphényl-2 éthylène ; αNOPON : p-di(αnaphtyl-5 oxazolyl-2) benzène ; BOPOP : p-di(biphényl-5 oxazolyl-2) benzène ; POPOP : p-di(phényl-5 oxazolyl-2) benzène.

Sur la figure 38, nous avons représenté les courbes de déclin de la luminescence d'un échantillon commercial NE 102, induite par des particules α et des rayons γ. On voit nettement que la décroissance ne s'effectue pas selon une loi simple et qu'il apparaît une composante lente, dont la proportion est plus importante dans le cas des rayons α. Selon différents auteurs[4,6] celle-ci serait due à la désexcitation des niveaux singulets S_1 créés lors d'interactions entre deux états triplets T_1 provenant de la recombinaison des ions formés par la radiation incidente.

Malgré la présence de cette fluorescence retardée, on peut considérer la courbe de déclin comme approximativement exponentielle dans sa partie initiale (entre I_{max} et $I_{max}/8$ environ) et déterminer dans cette région une constante de temps τ, qui permet de chiffrer la rapidité du détecteur. Les valeurs de τ trouvées pour NE 102 et pour un certain nombre de scintillateurs, commercialisés ou non, sont rassemblées dans le tableau VII. La précision est de l'ordre de $\pm$ 0,3 ns. On constate que tous les échantillons étudiés ont un temps de décroissance compris entre 2 et 4 ns environ, à l'exception de NE 103 (dont la particularité est d'émettre dans le vert). Par ailleurs, les constantes de déclin τ_γ et τ_α, relatives à une excitation par

un rayonnement γ ou des particules α, sont pratiquement identiques, ce qui était prévisible puisqu'on ne considère ici que le début de la décroissance et que la contribution de la composante lente est encore faible dans ce domaine de temps.

Si l'on considère les quantités τ_α mesurées pour des échantillons ne contenant que du TP (n° 6 à 8) ou du PPO (n° 9 à 11), on voit que le déclin est d'autant plus lent que la teneur en soluté est moindre, ce qui est en accord avec l'idée d'un transfert d'énergie par résonance. On constate également que l'utilisation de p-terphényle est plus favorable à l'obtention de détecteurs rapides que celle de PPO (ce composé ayant une durée de vie plus longue que le précédent [51]), et que le bromoterphényle (Br TP), dont la durée de vie est voisine de 0,8 ns [107], donne également des scintillateurs à faible constante de temps. L'intérêt de ce composé est toutefois atténué par le fait qu'en raison de la présence d'atomes de brome dans sa molécule, son rendement quantique de fluorescence (voisin de 0,3 [107]) est moins bon que celui des autres solutés, et qu'il conduit donc à des scintillateurs moins lumineux (comparer par exemple, sur le tableau VII, les échantillons 13 et 20).

L'influence de la nature du soluté secondaire sur le rapidité du détecteur est mise en évidence par les valeurs de

τ obtenues avec les échantillons 15 à 20, tous à base de polyvinyltoluène et de p-terphényle (20 g/l). Dans la série étudiée POPOP et BOPOB donnent les résultats les plus intéressants tant en ce qui concerne la rapidité que l'efficacité de scintillation. Notons que les hauteurs d'impulsion indiquées dans le tableau sont des grandeurs expérimentales faisant intervenir la sensibilité du photomultiplicateur aux différentes longueurs d'onde d'émission (courbe de réponse S-11 dans le cas présent).

Les scintillateurs commerciaux Naton 136 et Pilot B, dont la composition exacte nous est inconnue, ont un déclin plus rapide que NE 102 puisque leurs constantes de temps sont de l'ordre de 2 ns. Le Naton 136 ayant de plus un très bon rendement lumineux semble donc le scintillateur plastique le plus approprié aux mesures de durée de vie courte sous excitation par un flux de faible intensité. Remarquons que nos résultats, sous irradiation γ, pour NE 102 et Naton 136 sont en bon accord avec ceux de SJÖLIN [108] d'une part et de FALK et KATZ [109] d'autre part.

2) Mise au point d'un scintillateur plastique apte à la discrimination de particules

L'allure des courbes de déclin de la luminescence représentées sur la figure 38 et le fait que les quantités τ_γ et τ_α sont pratiquement égales indiquent que, pour les détecteurs considérés jusqu'ici, l'intensité de la fluorescence retardée est faible. Cette dernière est plus importante - et par suite l'influence de la nature du rayonnement incident plus nette - dans le cas de certains scintillateurs liquides[110] ou monocristallins tel le stilbène. C'est pourquoi les scintillateurs plastiques n'ont pratiquement pas été utilisés pour l'identification des particules jusqu'à ce que BROOKS et coll[111] montrent que l'addition de 10 % en poids de monoisopropylbiphényle (MIPB), à une solution de TP (35 g/l) et de POPOP (0,5 g/l) dans le polyvinyltoluène, permet une bonne discrimination sans que l'efficacité de détection soit amoindrie(*). Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet de ce composé (MIPB) sur le rendement lumineux et la composante lente de scintillateurs plastiques à base de polystyrène, en vue de l'utilisation de ceux-ci à la discrimination de rayonnements de pouvoir

(*) Un scintillateur ayant cette composition a été commercialisé par Nuclear Enterprises sous le nom de NE 150.

ionisant différent. Comme soluté ont été employés soit PPO seul, soit les systèmes TP - POPOP ou PPO-POPOP.

Tous les échantillons ont été préparés selon la technique décrite précédemment et la masse moléculaire du polymère reste supérieure à 10^5 dans tout le domaine étudié (0 à 20 % de MIPB), bien qu'elle diminue linéairement lorsque la concentration en MIPB augmente. Une certaine quantité de ce dernier peut, en effet, donner un radical qui ira se souder à une chaîne en formation et bloquera la réaction de polymérisation.

Au cours d'un travail réalisé au laboratoire, TREVETIN [11] a montré que si la présence de MIPB ne modifie pratiquement pas l'efficacité de détection des électrons (^{207}Bi), elle provoque par contre une diminution, allant jusqu'à 20 %, de celle relative aux particules α (^{210}Po), quel que soit le soluté utilisé. Ceci pourrait être dû à la radiolyse du MIPB dans la trace de la particule α, les produits de dégradation formés jouant le rôle d'inhibiteurs de fluorescence.

L'étude de l'influence de MIPB sur la loi de décroissance de la scintillation, effectuée à l'aide de dispositifs mis au point par WALTER [113], a permis de montrer que, d'une façon générale, si l'on augmente la teneur en MIPB :

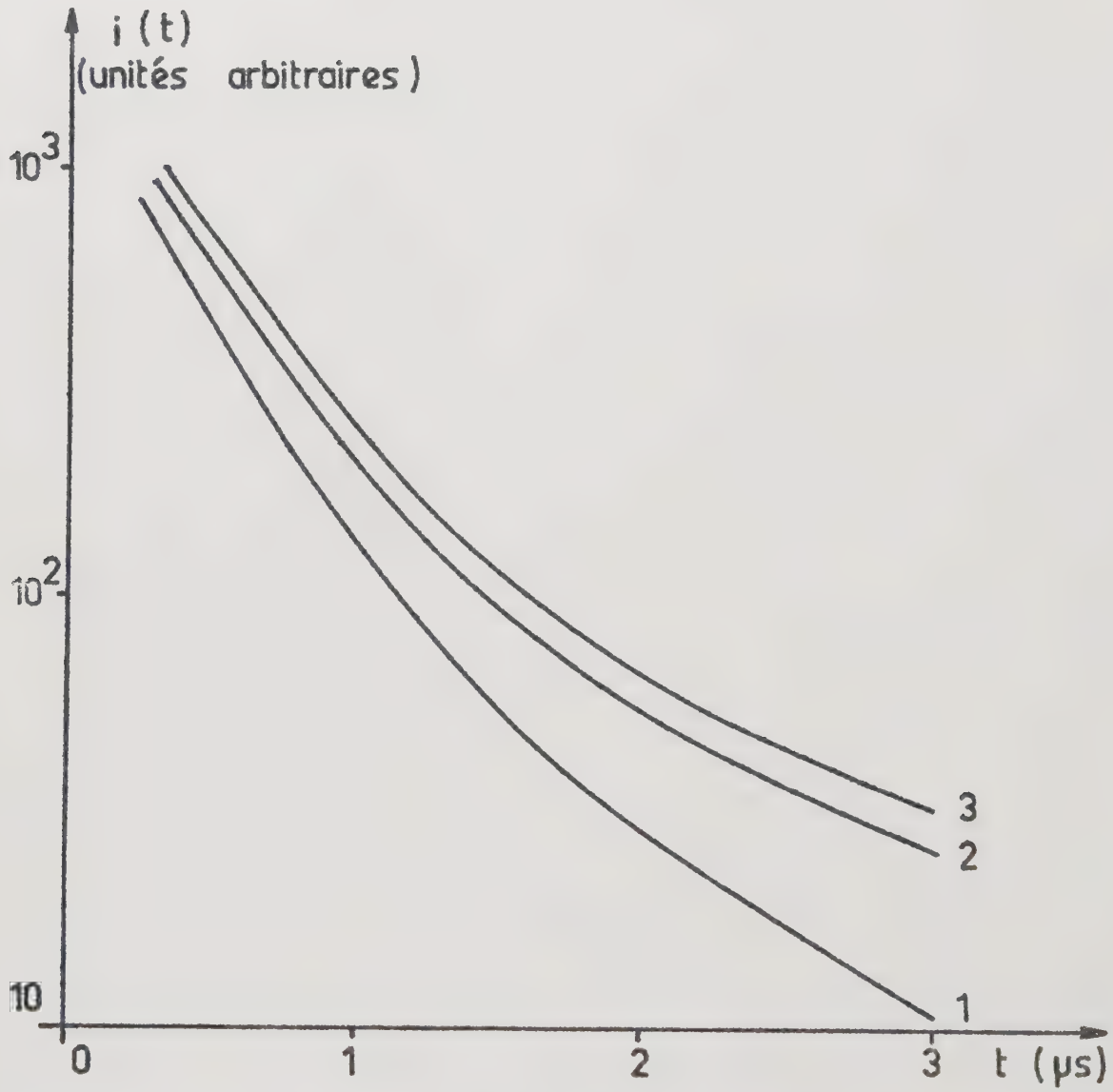


FIGURE 39 Courbes de décroissance de l'émission lente de différents scintillateurs plastiques excités par les rayonnements d'une source ^{207}Bi

1 : polystyrène + 0 % MIPB + TP 35g/l + POPOP 0,5g/l
2 : polystyrène + 10 % MIPB + TP 35g/l + POPOP 0,5g/l
3 : polystyrène + 15 % MIPB + TP 35g/l + POPOP 0,5g/l

- l'intensité de l'émission rapide n'est pas modifiée lors d'une excitation par des électrons alors que pour une irradiation par des particules α on constate une diminution atteignant 20 %. Cette observation s'interprète de la même façon que la variation du rendement lumineux.

- l'intensité de la composante lente, indépendante de la teneur en soluté, est accrue dans les deux cas et plus spécialement pour une excitation α. Ceci résulte sans doute du fait que MIPB possède une densité électronique supérieure à celle du polystyrène, ce qui favorise l'ionisation le long de la trace de la particule et par conséquent la concentration en états triplets qui sont à l'origine de la fluorescence retardée. Sur la figure 39 sont représentées les courbes de décroissance de l'émission lente de différents scintillateurs. Parmi les échantillons examinés, celui pour lequel la proportion de composante lente est maximale (19 % avec les particules α de ^{210}Po et 10 % avec les électrons du ^{207}Bi) est constitué d'une solution de 15 % de MIPB, 35 g/l de TP et 0,5 g/l de POPOP dans le polystyrène. Notons que dans les mêmes conditions les pourcentages d'intensité lente, en l'absence de MIPB, sont respectivement de 12 % et 5 %, alors que pour un cristal de stilbène elles sont de 24 % et 7 %.

Quelques expériences [112] portant sur la séparation des particules α et des électrons émis par une source de ^{212}Pb (ThB) semblent indiquer que le scintillateur plastique sélectionné à la suite de cette étude possède des propriétés de discrimination aussi bonnes, si ce n'est meilleures, que celles de NE 150. Il reste néanmoins qu'à l'heure actuelle le stilbène est le détecteur organique le plus couramment utilisé pour de telles mesures.

C O N C L U S I O N

Ce travail a été consacré à l'étude des scintillateurs plastiques à base de polystyrène, et plus particulièrement au mécanisme du transfert d'énergie solvant-soluté intervenant dans ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements nucléaires ou ultra-violets.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à préciser la nature et l'importance des processus responsables de la dégradation de l'énergie d'excitation du polystyrène, et à analyser la cinétique de la formation de dimères transitoires excités (excimères). La méthode générale d'investigation consistait à examiner les effets de la température et de la présence d'inhibiteur (tétrachlorure de carbone) sur l'intensité de fluorescence et les courbes de déclin de la luminescence de solutions de ce polymère dans un solvant inerte.

Les propriétés du maillon élémentaire de la chaîne ont été étudiés sur des solutions d'éthylbenzène, composé dont le spectre d'absorption est identique à celui du polystyrène. Après avoir vérifié que la constante cinétique d'émission était indépendante

de la température, nous avons pu estimer l'importance de la transition singulet - triplet et celle de la conversion interne $S_1 \rightarrow S_o$ qui obéit à la loi d'Arrhénius. Nous avons également montré qu'en solution concentrée, les molécules excitées d'éthylbenzène donnent naissance à des excimères, dont la dissociation est très rapide bien que leur énergie de liaison soit de l'ordre de 0,19 eV.

L'étude cinétique de la fluorescence du polystyrène dissous dans du dichlorométhane, du dichloréthane et du p-dioxanne, nous a amenés à conclure que, contrairement à ceux de l'éthylbenzène, les excimères se formant dans la chaîne du polymère entre segments voisins, ont une probabilité de dissociation négligeable. Ils ont de ce fait une durée de vie moyenne relativement grande (de 15 à 22 ns selon la nature du solvant), celle des segments excités étant de l'ordre de la nanoseconde.

La comparaison des propriétés des molécules d'éthylbenzène et des segments du polystyrène montre,par ailleurs, qu'une fraction de ceux-ci (2/3 environ) subit une extinction statique (c'est-à-dire non accompagnée d'une diminution mesurable de la durée de vie) due à une interaction très rapide entre un maillon excité et l'un de ses voisins à l'état fondamental. Ce résultat nous a conduits à admettre que la formation des excimères intramoléculaires est régie par

deux réactions différentes : l'une, très rapide, traduisant l'existence de "dimères préformés" dans les parties non hélicoïdales de la chaîne, l'autre intervenant entre "chromophores isolés" (c'est-à-dire non soumis à l'extinction statique) et suffisamment lente pour se trouver en compétition avec les autres modes de désactivation spontanée de ceux-ci.

Enfin, la constante cinétique d'inhibition de la fluorescence des segments par le tétrachlorure de carbone a une valeur anormalement élevée si on la compare à celle relative à l'éthylbenzène. Cette anomalie peut s'interprèter par l'existence d'une migration de l'énergie le long d'une chaîne isolée du polystyrène. Ce mouvement, caractérisé par un coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-5} cm^2 s^{-1}, ne peut s'effectuer que par passage de l'excitation de chromophore à chromophore, les excimères jouant le rôle de pièges vis-à-vis de celle-ci, en raison de leur stabilité et de la faible énergie d'excitation de leur niveau singulet S_1. Lorsque le polystyrène est sous forme solide, il peut y avoir, par suite de l'enchevêtrement des chaînes, formation d'excimères intra et intermoléculaires. L'énergie est alors rapidement captée par ces espèces, dont seule l'émission est visible.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons abordé l'étude des scintillateurs plastiques, en recherchant tout

d'abord les conditions expérimentales permettant d'obtenir des détecteurs d'efficacité satisfaisante et reproductible , et d'éliminer en grande partie le styrène résiduel.

Pour analyser le mécanisme du transfert d'énergie du polystyrène sur le composé fluorescent dissous, on a déterminé le rendement quantique de ce processus et sa variation en fonction de la nature et de la concentration du soluté. On a ainsi pu évaluer les contributions respectives des processus radiatif et non radiatif, et montrer que ce dernier, prépondérant dès que la teneur en substance fluorescente est supérieure à 10^{-3} M, résulte d'une interaction de résonance dipolaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie. La comparaison des valeurs expérimentales de la distance critique R_o (pour laquelle la probabilité de transfert est égale à celle de la désactivation spontanée d'une molécule de donneur), aux valeurs prévues par la théorie de FÖRSTER indique que le passage de l'énergie a lieu essentiellement de l'excimère au soluté et que le processus de migration est peu important, s'il existe.

Dans un dernier chapitre, nous avons étudié quelques propriétés des scintillateurs plastiques intéressant les utilisateurs de ces détecteurs. Lorsqu'ils sont placés dans des flux de rayonnements γ intenses, ceux-ci voient leur rendement lumineux

diminuer en raison de l'apparition des produits de radiolyse qui agissent comme inhibiteurs de fluorescence et absorbent l'émission du soluté. Cet effet, exploitable pour la dosimétrie des rayonnements nucléaires, peut être atténué par un choix judicieux des composés fluorescents.

La rapidité de la réponse de différents scintillateurs plastiques a été évaluée en traçant la courbe de déclin de l'émission provoquée par des particules α ou des rayons γ, et en déterminant le constante de temps τ caractérisant la partie initiale de la décroissance. En incorporant du monoisopropylbiphényle au polystyrène, on observe une augmentation de la composante lente de la scintillation ; cet effet, d'autant plus marqué que le pouvoir ionisant du rayonnement incident est plus grand, peut être mis à profit pour la discrimination des particules.

B I B L I O G R A P H I E

1. H.KALLMANN, M.FURST, Liquid Scintillation Counting, Pergamon Press, New-York, 1958, p.3.
2. F.URBAN, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, C.R. Ac.Sci., 1962, 254, 3523.
3. Y.A.NEMILOV, G.N.BELOZERSKII, A.N.PISAREVSKII, Opt. and Spectr., 1960, 8, 292.
4. R.VOLTZ, Thèse Sc.Phys., Strasbourg, 1965.
5. C.A.PARKER, C.G.HATCHARD, Proc. Roy.Soc., 1962, A269, 574.
6. Y.GERVAIS de LAFOND, Thèse 3° cycle, Toulouse, 1962.
7. M.G.SCHORR, F.L.TORNEY, Phys. Rev., 1950, 80, 474.
8. L.PICHAT, P.PESTEIL, J.CLEMENT, J. Chim. Phys., 1953, 50, 26.
9. S.R.SANDLER, S.LOSHAEK, E.BRODERICK, P.BERNSTEIN, Nucleonics, 1960, 18, 9, 102.
10. S.R.SANDLER, S.LOSHAEK, J. Chem. Phys., 1961, 34, 439.
11. R.K.SWANK, W.L.BUCK, Phys. Rev., 1953, 91, 927.
12. L.J.BASILE, J. Chem. Phys., 1957, 27, 801.
13. F.H.BROWN, M.FURST, H.KALLMANN, Colloque International d'Electronique Nucléaire, Paris, 1958, AIEA, 1959, 1, 15.
14. A.S.CHERKASOV, G.A.TISHCHENKO, K.G.VOLDAYKINA, Optika i Spektrosk., 1958, 4, 344.

15. M.N.MEDVEDEV, E.N.MATVEEVA, L.Ia.ZHIL'TSOVA, Bull. Acad. Sci., USSR, Phys.Ser., 1958, 22, 42.

16. I.M.ROZMAN, S.F.KILIN, Soviet Phys. Uspekhi, 1960, 2, 856.

17. L.Ya. MALKES, L.L.NAGORNAYA, A.I.TIMCHENKO, Opt. and Spectr., 1961, 10, 291.

18. L.L.NAGORNAYA, V.D.BEZUGLYI, A.P.GREKOV, Opt. and Spectr., 1961, 10, 289.

19. L.L.NAGORNAYA, L.Ya.MALKES, L.V.SHUBINA, Opt. and Spectr., 1962, 12, 58.

20. A.SMAKULA, Angew.Chem., 1934, 47, 777.

21. H.B.KLEVENS, J. Polymer Sci., 1953, 10, 97.

22. G.LOUX, G.WEILL, J. Chim. Phys., 1964, 61, 484.

23. F.HIRAYAMA, Thesis, Michigan, 1963.

24. M.T.VALA Jr, J.HAEBIG, S.A.RICE, J. Chem. Phys., 1965, 43, 886.

25. L.J.BASILE, J. Chem. Phys., 1962, 36, 2204.

26. S.S.YANARI, F.A.BOVEY, R.LUMRY, Nature, 1963, 200, 252.

27. Th. FÖRSTER, Ann. Physik, 1948, 2, 55.

28. Th. FÖRSTER, Z. Naturforsch., 1949, 4a, 321.

29. Th. FÖRSTER, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1951.

30. Th. FÖRSTER, Disc.Faraday Soc., 1959, 27, 7.

31. Th. FÖRSTER, dans "Comparative Effects of Radiation" (M.Burton, J.Kirby-Smith, J.L.Magee, éds), John Wiley, New-York, 1961, p.300.

32. M.D.GALANIN, Soviet Phys., JETP, 1955, 1, 327.

33. M.D.GALANIN, Trudy Fiz.Instr., SSSR, 1960, 12, 3.

34. W.S.KOSKI, Phys. Rev., 1951, 82, 230.

35. F.H.KRENZ, Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 172.

36. J.B.BIRKS, K.N.KUCHELA, Disc. Faraday Soc., 1959, 27, 57.

37. T.P.BELIKOVA, M.D.GALANIN, Bull. Acad. Sci., USSR, Phys. Ser., 1958, 22, 46.

38. N.P.SHIMANSKAIA, A.P.KILIMOV, A.P.GREKOV, L.M.EGUPOVA, R.S.AZEN, Opt. and Spectr., 1959, 7, 239.

39. R.VOLTZ, J.KLEIN, C.TANIELIAN, H.LAMI, F.HEISEL, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, Colloque International d'Electronique Nucléaire, OCDE, Paris, 1963, 71.

40. J.T.DUBOIS, J.W.VAN LOBEN SELS, Symposium International de Luminescence, Münich, 1965, (Riehl-Kallmann), p.109.

41. A.RAVIART, Symposium International de Luminescence, Münich, 1965, (Riehl-Kallmann), p.79.

42. R.VOLTZ, J.KLEIN, H.LAMI, F.HEISEL, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, J. Chim. Phys., 1966, 63, 1259.

43. B.L.FUNT, A.HETHERINGTON, Int. J. Appl. Rad. Isot., 1958-9, 4, 314, 189.

44. F.H.BROWN, M.FURST, H.KALLMANN, Disc. Faraday Soc.,1959,27, 43.

45. R.K.SWANK, H.B.PHILIPS, W.L.BUCK, L.J.BASILE, IRE Trans. Nucl. Sci., 1958, NS 5, 3, 183.

46. L.J.BASILE, Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 1702.

47. E.A.BROUDE, J. Chem. Soc., 1949, 1902.

48. G.PFEFFER, Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1965.

49. G.PFEFFER, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, C.R. Ac. Sci., 1963, 257, 434.

50. G.PFEFFER, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, Nucl. Instr. and Meth., 1963, 23, 74.

51. H.LAMI, G.PFEFFER, G.LAUSTRIAT, J. Phys., 1966, 27, 398.

52. C.TANIELIAN, Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1965.

53. E.J.BOWEN, A.NORTON, Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 44.

54. R.W.PRINGLE, L.D.BLACK , B.L.FUNT, S.SOBERING, Phys. Rev., 1953, 92, 1582.

55. G.LAUSTRIAT, Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1960.

56. E.J.BOWEN, J.SAHU, J. Phys. Chem., 1959, 63, 4.

57. I.BERLMAN, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Acad. Press, New-York and London, 1965.

58. S.J.STRICKLER, R.A.BERG, J. Chem. Phys., 1962, 37, 814.

59. J.B.BIRKS, C.L.BRAGA, M.D.LUMB, Proc. Roy. Soc., 1965, A283,83.

60. C.L.BRAGA, Ph. D. Thesis, Manchester, 1965.

61. G.PORTER, M.V.WINDSOR, Disc.Faraday Soc., 1954, 17, 178.

62. V.P. KAZAKOV, Opt. and Spectr., 1965, 18, 27.

63. O.STERN, M.VOLMER, Phys. Zeitsch., 1919, 20, 183.

64. J.KLEIN, Thèse, Sc. Phys., Strasbourg, à paraître.

65. S.CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys., 1943, 15, 1.

66. B.R.HAMMOND, R.H.STOKES, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 980.

67. C.TANIELIAN, Int. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966 (à paraître).

68. T.V.IVANOVA, G.A.MCKEEVA, B.Y.SVESHNIKOV, Opt. and Spectr., 1962, 12, 325.

69. J.KLEIN, F.HEISEL, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, Int. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966, (à paraître).

70. Th. FORSTER, K.KASPER, Z.Elektrochem., 1955, 59, 976.

71. J.B.BIRKS, D.J.DYSON, I.H.MUNRO, Proc. Roy. Soc., 1963, A 275, 575.

72. J.B.BIRKS, M.D.LUMB, I.H.MUNRO, Proc. Roy. Soc., 1964, A280, 289.

73. T.AZUMI, S.P. Mc GLYNN, J. Chem. Phys., 1965, 42, 1675.

74. M.T.VALA Jr, I.H.HILLIER, S.A.RICE, J.JORTNER, J. Chem. Phys., 1966, 44, 23.

75. D.B.CHESNUT, C.J.FRITCHIE, H.E.SIMMONS, J. Chem. Phys., 1965, 42, 1127.

76. F.HIRAYAMA, J. Chem. Phys., 1965, 42, 3163.

77. E.KONIJNENBERG, Thèse Amsterdam, 1963.

78. G.J.HOITJINK, Z. Elektrochem., 1960, 64, 156.

79. J.GRESSET, Thèse 3° cycle, Strasbourg, 1966.

80. C.REISS, Thèse Sc . Phys., Strasbourg, 1965.

81. G.WEILL, Communication privée.

82. G.LAUSTRIAT, F.HEISEL, A.COCHE, Congrès Physique Nucléaire, Clermont, 1962.

83. F.HEISEL, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, Int. J. Appl. Rad. Isot., 1964, 15, 89.

84. G.G.EICHHOLZ, J.L.HORWOOD, Rev. Sc. Instr., 1952, 23, 305.

85. L.PICHAT, Y.KOECHLIN, J. Chim. Phys., 1951, 48, 225.

86. J.KUNZE, E.REXER, Kernenergie Dtsch., 1960, 3, 12, 1169.

87. W.L.BUCK, R.K.SWANK, Nucleonics, 1953, 11, 11, 48.

88. M.M.KOTON, Iu.P.PANOV, A.N.PISAREVSKII, T.V.TIMOFEEVA, Pribory i Tekh. Eksp., 1957, 1, 49.

89. R.H.BOUNDY, R.F.BOYER, Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives, Reinhold, 1952.

90. C.LAPP, Communication privée.

91. J.R.ARNOLD, Science, 1955, 192, 1139.

92. R.HENCK (Mme), Thèse 3° cycle, Strasbourg, 1960.

93. F.N.HAYES, D.G.OTT, V.N.KERR, B.S.ROGERS, Nucleonics, 1955, 13, 12, 38.

94. M.Z.MAKSIMOV, I.M.ROZMAN, Opt. and Spectr., 1962, 12, 337.

95. S.G.COHEN, A.WEINREB, Proc. Phys. Soc., 1956, B69, 593.

96. E.A. ANDREESHCHEV , S.F.KILIN, I.M.ROZMAN, V.I.CHIROKOV, Izvestia Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 1963, 27, 533.

97. E.A.ANDREESHCHEV , E.E.BARONI, V.S.VIKTOROVA, K.A.KOVYRZINA, I.M.ROZMAN, V.M.SHONIYA, Opt. and Spectr., 1966, 21, Suppl. 66.

98. E.A.ANDREESHCHEV, E.E.BARONI, I.M.ROZMAN, V.M.SHONIYA, Opt. and Spectr., 1966, 21, Suppl., 68.

99. M.J.DAY, G.STEIN, Nature, Lond., 1949, 164, 671.

100. J.F.FOWLER, M.J.DAY, Nucleonics, 1955, 13, 12, 52.

101. J.KLEIN, J.GRESSET, F.HEISEL, G.LAUSTRIAT, Int. J. Appl. Rad. Isot., 1967, 18, 399.

102. A.CHARLESBY, R.H.PARTRIDGE, Proc. Roy. Soc., 1963, A271, 170.

103. A.CHARLESBY, R.H.PARTRIDGE, Proc. Roy. Soc., 1963, A271, 188.

104. A.CHARLESBY, R.H.PARTRIDGE, Proc. Roy. Soc., 1965, A283, 312.

105. M.MAGAT, J. Chim. Phys., 1966, 63, 142.

106. G.PFEFFER, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, Colloque d'Electronique Nucléaire, OCDE, Paris, 1963, 93.

107. H.LAMI, Communication privée.

108. P.G.SJÖLIN, Nucl. Instr. and Meth., 1965, 37, 45.

109. W.R.FALK, L.KATZ, Can. J. Phys., 1962, 40, 978.

110. H.DUPONT, G.PFEFFER, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, Nucl. Instr. and Meth., 1967, 47, 93.

111. F.D.BROOKS, R.W.PRINGLE, P.L.FUNT, I.R.E. Trans. Nucl. Sci., 1960, NS 7, n° 2-3, 35.

112. J.P.TREVETIN, Thèse 3° cycle, Strasbourg, 1963.

113. G.WALTER, Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1964.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - FLUORESCENCE DE L'ETHYLBENZENE 10

I - Structure du polystyrène. Analogies avec l'étnylbenzène 10

II - Conditions expérimentales 14

III - Etude des solutions diluées 21

IV - Etude des solutions concentrées. Formation d'excimères 28

CHAPITRE II - ETUDE DE LA FLUORESCENCE DU POLYSTYRENE 35

I - Conditions expérimentales 38

II - Etude cinétique 40

III - Résultats et discussion 49

CHAPITRE III - ORIGINE DES EXCIMERES DANS LE POLYSTYRENE 62

I - Analyse d'un schéma cinétique tenant compte de l'existence de dimères préformés 62

II - Discussion 68

III - Fluorescence du polystyrene solide 77

CHAPITRE IV - INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES SUR LEUR RENDEMENT LUMINEUX 83

I - Conditions expérimentales 83

II - Influence du mode de purification des solutions 87

III - Monomère résiduel 92

CHAPITRE V - TRANSFERT D'ENERGIE DANS LES SCINTILLATEURS PLASTIQUES 96

I - Rappels sur le transfert d'énergie par résonance 98

II - Conditions et techniques expérimentales 103

III - Résultats. Discussion 105

CHAPITRE VI - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES : Radiorésistance et temps de déclin 117

I - Effet des rayonnements γ sur les caractéristiques des scintillateurs plastiques 118

II - Décroissance de la radioluminescence de divers scintillateurs plastiques. Application à la discrimination de particules 126

CONCLUSION 135

BIBLIOGRAPHIE 140

Propositions données par la Faculté

ou, éventuellement, seconde Thèse :

"EFFETS DIRECTIONNELS DANS L'INTERACTION DES PARTICULES CHARGEES AVEC DES SOLIDES MONOCRISTALLINS".

STRASBOURG, le 8 Mars 1968

Le Président du Jury,

A. COCHE

VU et permis d'imprimer

STRASBOURG, le 19 Mars 1968

Le Doyen,

J. H. VIVIEN